F 1103

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Revue de chimie

tome VIII, 1963, n° 2

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

REVUE DE CHIMIE

TOME VIII

1963

N° 2

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

COMITÉ DE RÉDACTION

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine, *rédacteur en chef*;
I. G. MURGULESCU, R. RIPAN, E. ANGELESCU, CR. SIMIONESCU, CORIOLAN DRĂGULESCU, membres de l'Académie de la République Populaire Roumaine;
I. MATEI, C. MACAROVICI, D. ISĂCESCU, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

R E V U E D E C H I M I E
Х И М И Ч Е С К И Й Ж У Р Н А Л
J O U R N A L O F C H E M I S T R Y
Z E I T S C H R I F T F Ü R C H E M I E

Tome VIII, No 2 — 1963

S O M M A I R E
С О Д Е Р Ж А Н И Е
C O N T E N T S
I N H A L T

	Page
I. G. MURGULESCU et FL. BĂRBULESCU, Etude cinétique sur la solvolyse du diphénylchlorométhane	153
RALUCA RIPAN, I. EGER et C. MIREL, Propriétés de quelques sels de l'ester O,O-diéthylique de l'acide dithiophosphorique. III. Spectres infra-rouges de quelques sels de l'ester O,O-diéthylique de l'acide dithiophosphorique	163
E. SEGAL, Cinétique de la décomposition thermique d'ammines complexes. II	169
E. SEGAL, Cinétique de la décomposition thermique d'ammines complexes. III	177
O. RADOVICI, Cinétique de corrosion d'un alliage d'Al-Si-Cu-Mg	185
V. E. SAHINI and M. DAMASCHIN, On the vibration frequencies of the coordinated carbonic anion	193
A. T. BALABAN and ILEANA STĂNOIU, Sulfur cell windows for infrared spectra of aqueous solutions	197
Z. SIMON and A. T. BALABAN, Simple MO treatment of electronic spectra of five-membered aromatic heterocycles	199
Z. SIMON, Der vorexponentielle Faktor für die thermische Zersetzung der Diazoverbindungen	207
Z. SIMON, Strahlungslose Übergänge und Fluoreszenzfähigkeit bei Molekülen. Derivate des Diphenylmethylkations und andere torsionsfähige aromatische Systeme	211
D. BÎRCĂ-GĂLĂŢEANU, CĂTĂLINA DEMETRESCU, M. ELIAN and LUCIA MĂNTOIU, Infrared spectra of substituted hydrazides derived from furylacrylic acid	217
Е. АНДЖЕЛЕСКУ и О. Л. ХЕРЕР, Фазовые превращения при гелификации ассоциационных коллоидов (II. Кинетические признаки)	229
ИВЕТТ ДАВИДЕСКУ, Исследование строения поверхностей раздела. I. Термодинамические функции образования поверхностей раздела *о*-ксилол/вода в присутствии спиртов	239
ИВЕТТ ДАВИДЕСКУ, Исследования строения поверхностей раздела. II. Синергетические эффекты в поверхности раздела *о*-ксилол/вода	253
P. SPACU, ILEANA ALBESCU und EUGENIA DRAGOMIR, Refraktometrische Untersuchung des $La(NO_3)_3$-$Me^{I}NO_3$-Systems in wässeriger Lösung	265
P. SPACU, ELENA ANTONESCU, MARIA MAVRODIN and SILVIA ŞERBAN, Contributions to the quantitative determination and the separation of rare earths from other elements	275
GR. POPA, GH. BAIULESCU und S. MOLDOVEANU, Die amperometrische Bestimmung von Hf(IV) mittels Tartrazin und Flavazin L (freie Säure)	287

RÉDACTION: BUCAREST, 125, CALEA VICTORIEI

ÉTUDE CINÉTIQUE SUR LA SOLVOLYSE DU DIPHÉNYLCHLOROMÉTHANE

PAR

I. G. MURGULESCU

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA R. P. ROUMAINE

et FL. BĂRBULESCU

Faculté de Chimie de l'Université de Bucarest

Le présent travail contient l'étude cinétique de la solvolyse du diphénylchlorométhane dans une série d'alcools. On détermine les énergies d'activation et les facteurs de fréquence et on interprète les résultats obtenus.

La solvolyse du diphénylchlorométhane a fait l'objet de nombreuses recherches. Ainsi A. Ward [1] a étudié le déplacement du chlore du diphénylchlorométhane dans l'alcool éthylique anhydre et dans un mélange d'alcool éthylique-eau, soit en présence, soit en l'absence de NaOH. Il a trouvé que le procès correspond à une réaction monomoléculaire qui passe par une phase intermédiaire :

$$CHPh_2Cl \longrightarrow CPh_2< + HCl \qquad \text{(procès lent)}$$

après laquelle le radical accepte un proton du milieu de réaction et réagit plus loin :

$$^+HCPh_2 + EtOH \longrightarrow CHPh_2OET \qquad \text{(procès rapide)}$$

Dans une étude sur la réactivité des composés organiques, J. Norris et A. Morton [2] ont déterminé, par les mesures de conductivité, la constante de vitesse de la solvolyse du diphénylchlorométhane dans l'alcool méthylique anhydre et dans un mélange d'alcool méthylique-eau, de même que dans l'alcool isopropylique. D'après Norris, la réaction est du premier ordre et réversible ; la constante de vitesse décroît avec le temps, ayant pour les deux alcools une valeur moyenne de $2{,}64 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ et $2{,}84 \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$.

F. King Jons et A. Ward [3], contrairement aux résultats obtenus par Norris et Morton, considèrent la solvolyse du diphénylchlorométhane par l'alcool éthylique comme une réaction isolée.

En poursuivant ces recherches, nous avons étudié la solvolyse du diphénylchlorométhane dans une série d'alcools, à différentes températures afin de pouvoir déterminer les énergies d'activation de ces réactions. Le procès a lieu d'après l'équation générale suivante :

$$(C_6H_5)_2CHCl + ROH \longrightarrow (C_6H_5)_2HCOR + HCl$$

La réaction étant bimoléculaire, on a :

$$\frac{dt}{dt} = k\,(a - x)\,(b - x)$$

où a représente la concentration initiale du diphénylchlorométhane et b, celle de l'alcool réagissant. Comme la diminution de concentration x est négligeable par rapport à la concentration b, l'équation précédente prend la forme :

$$\frac{dx}{dt} = kb\,(a - x). \qquad (1)$$

En intégrant, on obtient :

$$k = \frac{2{,}303}{bt} \log \frac{a}{a - x}\cdot \qquad (2)$$

Cette équation, que nous allons utiliser dans ce qui suit, permet une comparaison exacte entre les constantes de vitesse des réactions effectuées avec les divers alcools.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour préparer les solutions on a utilisé le diphénylchlorométhane synthétisé sous sa forme pure par l'action du chlore sur le benzhydrol. Le produit obtenu a été distillé sous pression réduite (12 mm) et on n'a retenu que la fraction correspondant à 159°C ; $n_D^{20} = 1{,}5966$. Les alcools Merck pour analyses ont été distillés immédiatement avant chaque usage en prenant grand soin de les maintenir à l'abri de l'air humide. Les concentrations initiales du diphénylchlorométhane ont été établies en utilisant, pour préparer les solutions, des quantités pesées à la balance analytique. La réaction avait lieu dans des vases d'Erlenmayer, maintenus à température constante, à quelques centièmes de degrès près, dans un ultrathermostat de Höppler. A l'aide d'une pipette on prélevait, à des intervalles de temps déterminés, un volume de solution que l'on versait dans un vase refroidi avec de la glace. L'acide chlorhydrique apparu pendant la réaction a été dosé avec de l'isoamylate de sodium, en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur. Des valeurs obtenues, on pouvait

déduire la diminution de concentration du diphénylchlorométhane. Afin de vérifier les données expérimentales, on a suivi la réaction aussi de la manière suivante :

— On introduisait dans le thermostat plusieurs vases à titrer, dans lesquels on introduisait les mélanges réagissants. A des intervalles de temps déterminés, on refroidissait brusquement un vase et l'on titrait l'acide formé. Les résultats obtenus par les deux méthodes ont été concordants.

La solution d'isoamylate de sodium, très hygroscopique, était conservée dans une burette de Pellet pourvue d'un tube à chlorure de calcium. Les titrages étaient effectués en l'absence de l'air, le vase à titrer étant fixé à la burette par un bouchon fermant hermétiquement.

Dans les tableaux 1 et 2 sont inscrits les résultats obtenus à 50°C pour la solvolyse du diphénylchlorométhane avec l'alcool n-propylique et l'alcool n-hexylique. Les constantes ont été calculées à l'aide de la formule (2)

Tableau 1

Diphénylchlorométhane + alcool n-propylique 50°C

$a = 1{,}000 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³ ; $b = 1{,}284 \cdot 10^{-2}$ mol/cm³

t_{sec}	$a - x$ (mol/cm³)	k_2 (sec⁻¹ mol⁻¹ cm³)
0	$1{,}000 \cdot 10^{-4}$	—
325	0,850 „	$3{,}96 \cdot 10^{-2}$
700	0,700 „	4,02 „
900	0,630 „	4,05 „
1 200	0,545 „	3,96 „
1 500	0,470 „	3,96 „
1 800	0,395 „	4,03 „
2 100	0,335 „	4,05 „
2 400	0,280 „	3,96 „
3 240	0,190 „	4,05 „
3 720	0,145 „	4,04 „
		Moyenne = $4{,}00 . 10^{-2}$

Tableau 2

Diphénylchlorométhane + alcool n-hexylique 50°C

$a = 1{,}000 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³ ; $b = 0{,}718 \cdot 10^{-2}$ mol/cm³

t_{sec}	$a - x$ (mol/cm³)	k_2 (sec⁻¹ mol⁻¹ cm³)
0	$1{,}000 \cdot 10^{-4}$	—
600	0,942 „	$1{,}37 \cdot 10^{-2}$
1 200	0,890 „	1,33 „
1 800	0,840 „	1,39 „
2 700	0,770 „	1,34 „
3 600	0,700 „	1,38 „
5 400	0,585 „	1,39 „
7 200	0,495 „	1,36 „
10 860	0,340 „	1,38 „
15 600	0,220 „	1,36 „
		Moyenne = $1{,}37 . 10^{-2}$

L'expérience a montré que les constantes de vitesse des différents alcools sont en bon accord avec l'équation (2) jusqu'à un épuisement de 90% de la quantité initiale de diphénylchlorométhane.

RÉSULTATS

Dans le tableau 3 sont donnés les résultats obtenus par la solvolyse du diphénylchlorométhane dans divers alcools. La deuxième colonne contient les valeurs des facteurs de fréquence A, calculées à l'aide de l'équation d'Arrhenius :

$$k = A\, e^{-E/RT} \tag{3}$$

et dans la dernière colonne sont inscrites les énergies d'activation correspondant aux réactions indiquées dans la première colonne.

Tableau 3

Réactions	A $sec^{-1} mol^{-1} cm^3$	E cal/mol
$(C_6H_5)_2$ CHCL + CH_3OH	$2{,}60 \cdot 10^{12}$	19 560
„ + C_2H_5OH	$1{,}02 \cdot 10^{12}$	19 500
„ + n-C_3H_7OH	$5{,}30 \cdot 10^{11}$	19 400
„ + n-C_4H_9OH	$4{,}00 \cdot 10^{11}$	19 370
„ + n-$C_5H_{11}OH$	$2{,}36 \cdot 10^{11}$	19 350
„ + n-$C_6H_{13}OH$	$1{,}62 \cdot 10^{11}$	19 530
„ + n-$C_7H_{15}OH$	$9{,}45 \cdot 10^{10}$	19 040

Des résultats obtenus, on peut dégager les régularités suivantes :

a) Les énergies d'activations sont pratiquement les mêmes pour tous les procès de solvolyse étudiés, les différences étant inférieures à 500 cal/mol, c'est-à-dire, dans la limite des erreurs expérimentales.

b) Le facteur de fréquence A diminue dans la série homologue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone des alcools.

Il s'ensuit que la différence entre les constantes de vitesse des réactions de solvolyse peut provenir seulement de la différence entre les facteurs de fréquence correspondants.

DISCUSSION

Dans ce qui suit, nous essayerons d'examiner les régularités signalées, soit à l'aide de la théorie cinétique des collisions intermoléculaires, soit à la lumière de la théorie des vitesses absolues de réaction.

Le fait que l'énergie d'activation ne varie pas de manière sensible avec la longueur de la chaîne des alcools, pourrait être expliqué en admettant que la variation de l'énergie d'activation due à la croissance de la charge électrique positive de l'hydrogène hydroxylique quand on rem-

place un atome d'hydrogène par un méthyl, éthyl, etc.... est presque compensée par la variation simultanée de la répulsion, entre les groupements réagissants [4].

D'après Hughes et Ingold [5], les réactions d'alcoolyse peuvent être considérées comme des procès intermédiaires entre les deux mécanismes extrêmes : SN_1 et SN_2, dus à la présence simultanée des réactions représentées par ces mécanismes. L'exposé quantitatif de ce problème est difficile, autant à cause du double rôle du solvant — agent ionisant et nucléophyle —, que d'une connaissance insuffisante de la théorie des équilibres ioniques [6].

1) On sait que d'après la théorie classique des réactions par collisions intermoléculaires, le facteur de fréquence de la relation d'Arrhenius a, pour les réactions bimoléculaires, l'expression suivante :

$$A = N\left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2\left(8\pi RT\frac{M_1+M_2}{M_1 M_2}\right)^{1/2} P \frac{\text{cm}^3}{\text{mol. sec}} \qquad (4)$$

où σ_1 et σ_2 représentent les diamètres des deux espèces de molécules réagissantes, M_1 et M_2 leurs poids moléculaires et P le facteur de probabilité, les autres termes ayant les significations connues. Comme le diphénylchlorométhane est le partenaire permanent dans les réactions étudiées, nous désignons par σ_a et M_a son diamètre moléculaire, respectivement son poids moléculaire. Soient σ_i et M_i les mêmes grandeurs pour les alcools étudiés, l'indice i indiquant le nombre des atomes de carbone contenus dans la molécule de l'alcool utilisé. Avec ces notations, l'expression du facteur A devient :

$$A_i = N\left(\frac{\sigma_a + \sigma_i}{2}\right)^2\left[8\pi RT\left(\frac{M_a + M_i}{M_a M_i}\right)\right]^{1/2} P_i \frac{\text{cm}^3}{\text{mol. sec}}\cdot \qquad (5)$$

Parmi les grandeurs contenues dans cette formule, on ne connaît avec exactitude que les masses moléculaires M_a et M_i. Par conséquent les autres grandeurs doivent être calculées à l'aide d'autres données physicochimiques. Ainsi, on peut évaluer les diamètres moléculaires par les volumes moléculaires V, en supposant que ceux-ci sont proportionnels aux volumes réels occupés par les molécules. Si on admet que les molécules sont sphériques, on peut poser :

$$\frac{4\pi}{3}N\left(\frac{\sigma_i}{2}\right)^3 = k_v V_i = k_v\frac{M_i}{d_i},$$

d_i étant la densité de l'alcool considéré et k_v une constante de proportionnalité. En appliquant la même hypothèse simplificatrice au diphénylchlorométhane, on obtient :

$$\frac{4\pi}{3}N\left(\frac{\sigma_a}{2}\right)^3 = k_v V_a = k_v\frac{M_a}{d_a}\cdot$$

De ces deux relations, il résulte :

$$\left(\frac{\sigma_a + \sigma_i}{2}\right)^2 = \left(\frac{3\,k_v}{4\pi N}\right)^{2/3} \left[\left(\frac{M_a}{d_a}\right)^{1/3} + \left(\frac{M_i}{d_i}\right)^{1/3}\right]^2.$$

Pour évaluer le facteur de probabilité, observons que les collisions intermoléculaires sont efficaces seulement quand les deux molécules se touchent dans les zones où se trouvent les fonctions réagissantes : — Cl et — OH. Si les atomes qui forment ces fonctions étaient distribués n'importe comment dans les molécules considérées, la probabilité qu'une molécule puisse participer à une collision efficace serait : $\frac{\text{const}}{n_i}$ pour l'alcool, respectivement $\frac{\text{const}}{n_a}$ pour le diphénylchlorométhane où n_i représente le nombre total d'atomes de l'alcool et n_a du diphénylchlorométhane. En réalité, à cause des positions fixes des fonctions réagissantes dans la molécule, ces valeurs doivent être réduites dans les proportions 1 : n_i respectivement 1 : n_a. Les probabilités qui nous intéressent sont :

$\frac{\text{const}}{n_i^2}$ pour l'alcool, et $\frac{\text{const}}{n_a^2}$ pour le diphénylchlorométhane.

La probabilité qu'une collision efficace ait lieu entre une molécule de diphénylchlorométhane et une molécule d'alcool est donnée par le produit des deux dernières probabilités, que l'on peut mettre sous la forme :

$$\frac{k_p}{n_a^2\, n_i^2}$$

k_p étant une constante caractéristique pour une même classe de substances réagissantes. La constante k_p varie avec la modification de la chaîne des hydrocarbures (d'une chaîne normale à des chaînes ramifiées) et le changement de position des fonctions chimiques (des alcools primaires aux alcools secondaires et tertiaires).

En admettant qu'aucun autre impédiment n'existe pour l'efficacité des collisions, le facteur de probabilité peut être identifié avec ce résultat et par conséquent

$$P_i = \frac{k_p}{n_a^2\, n_i^2}.$$

L'équation (5) devient ainsi :

$$A_i = N\left(\frac{3\,k_v}{4\pi N}\right)^{2/3} k_p \left[\left(\frac{M_a}{d_a}\right)^{1/3} + \left(\frac{M_i}{d_i}\right)^{1/3}\right]^2 \left(8\pi RT\,\frac{M_a + M_i}{M_a\, M_i}\right)^{1/2} \frac{1}{n_a^2\, n_i^2}\,\frac{\text{cm}^3}{\text{mol. sec}}.$$

Cette expression ne peut être utilisée pour un calcul absolu du facteur A_i, les constantes k_v et k_p ne pouvant être déterminées. Mais, pour une

série homologue d'alcools, cette relation permet de calculer les rapports entre les facteurs A_i. En nous rapportant à l'alcool méthylique, pour lequel $i = 1$, nous avons :

$$\frac{A_i}{A_1} = \left[\frac{\left(\frac{M_a}{d_a}\right)^{1/3} + \left(\frac{M_i}{d_i}\right)^{1/3}}{\left(\frac{M_a}{d_a}\right)^{1/3} + \left(\frac{M_1}{d_1}\right)^{1/3}}\right]^2 \left(\frac{M_a + M_i}{M_a + M_1}\right)^{1/2} \left(\frac{M_1}{M_i}\right)^{1/2} \left(\frac{n_1}{n_i}\right)^2 \qquad (6)$$

Le rapport A_i/A_1 dépend donc du nombre d'atomes des molécules d'alcool, de leurs poids moléculaires et de leurs densités. On peut voir du tableau suivant, dans quelle mesure les données expérimentales vérifient l'équation (6).

Tableau 4

$M_a = 202{,}69$; $d_a = 1{,}1398$ gr/cm³

i	n_i	d_i 25°	$\left(\frac{n_1}{n_i}\right)^2$	$\frac{A_i}{A_1}$ calc.	$\frac{A_i}{A_1}$ expér.
1	6	0,7886	1	1	1
2	9	0,7891	0,4441	0,419	0,392
3	12	0,7997	0,2500	0,228	0,204
4	15	0,8057	0,1600	0,143	0,154
5	18	0,8110	0,1111	0,0981	0,0907
6	21	0,8153	0,0816	0,0715	0,0623
7	24	0,8187	0,0625	0,0548	0,0363

En tenant compte du caractère approximatif des hypothèses simplificatrices utilisées pour la déduction de l'équation (6), la concordance entre les données expérimentales et celles calculées à l'aide de cette équation est satisfaisante.

2) D'après la théorie des vitesses absolues de réactions, la constante A de l'équation d'Arrhenius a, pour les réactions en milieu liquide, l'expression suivante :

$$A = N e \frac{kT}{h} e^{\frac{\overset{*}{\Delta S}}{R}} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol. sec}}$$

où $\overset{*}{\Delta} S$ représente l'entropie d'activation; les autres grandeurs ont les significations connues. En exprimant l'entropie d'activation par les fonctions de partitions des composants qui prennent part à la réaction de formation du complexe activé, nous pouvons mettre :

$$\frac{\overset{*}{\Delta S}_i}{R} = \ln \frac{\overset{*}{Z}_i}{Z_A Z_i},$$

Z_A, Z_i et $\overset{*}{Z}_i$ étant les fonctions de partitions du diphénylchlorométhane, de l'alcool utilisé (ayant i atomes de carbone dans la molécule)

et du complexe activé correspondant. En nous rapportant comme ci-dessus à l'alcool méthylique (pour lequel $i = 1$), nous obtenons :

$$\log \frac{A_i}{A_1} = \log \frac{\overset{*}{Z}_i}{Z_A Z_i} - \log \frac{\overset{*}{Z}_1}{Z_A Z_1}. \tag{7}$$

Les fonctions de partitions introduites en (7), ont les expressions :

$$\overset{*}{Z}_i = \overset{*}{g}_i \left(\frac{2\pi \overset{*}{m}_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{\overset{*}{\sigma}_i} \left(\frac{2\pi \sqrt[3]{\overset{*}{A}_i \overset{*}{B}_i \overset{*}{C}_i}}{h^2} \right)^{3/2} \prod_{j=1}^{3(n_i+25)-7} \left(1 - e^{-\frac{h\overset{*}{\nu}_{ij}}{kT}}\right)^{-1}$$

$$\overset{*}{Z}_1 = \overset{*}{g}_1 \left(\frac{2\pi \overset{*}{m}_1 kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi}{\overset{*}{\sigma}_1} \left(\frac{2\pi \sqrt[3]{\overset{*}{A}_1 \overset{*}{B}_1 \overset{*}{C}_1}}{h^2} \right)^{3/2} \prod_{j=1}^{3(n_1+25)-7} \left(1 - e^{-\frac{h\overset{*}{\nu}_{ij}}{kT}}\right)^{-1}$$

$$Z_i = g_i \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi}{\sigma_i} \left(\frac{2\pi \sqrt[3]{A_i B_i C_i}}{h^2} \right)^{3/2} \prod_{j=1}^{3n_i-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{kT}}\right)^{-1}$$

$$Z_1 = g_1 \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi}{\sigma_1} \left(\frac{2\pi \sqrt[3]{A_1 B_1 C_1}}{h^2} \right)^{3/2} \prod_{j=1}^{3n_1-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{kT}}\right)^{-1}$$

les différentes grandeurs qui figurent dans ces formules ayant les significations connues. La valeur 25 représente le nombre d'atomes de diphénylchlorométhane qui entrent dans le calcul du nombre des modes de vibrations du complexe activé.

En mettant

$$\overset{*}{g}_i = \overset{*}{g}_1, \; g_i = g_1 ; \quad \overset{*}{\nu}_{ij} \sim \overset{*}{\nu}_{1j} \; \nu_{ij} \sim \nu_{1j} ; \quad \overset{*}{\sigma}_i = \overset{*}{\sigma}_1, \; \sigma_i = \sigma_1$$

il résulte

$$\frac{\overset{*}{Z}_i}{\overset{*}{Z}_1} = \left(\frac{\overset{*}{m}_i}{\overset{*}{m}_1} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\overset{*}{A}_i \overset{*}{B}_i \overset{*}{C}_i}{\overset{*}{A}_1 \overset{*}{B}_1 \overset{*}{C}_1}} \prod_{j=1}^{3(n_i-n_1)} \left(1 - e^{-\frac{h\overset{*}{\nu}_j}{kT}}\right)^{-1}$$

$$\frac{Z_i}{Z_1} = \left(\frac{m_i}{m_1} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{A_i B_i C_i}{A_1 B_1 C_1}} \prod_{j=1}^{3(n_i-n_1)} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}\right)^{-1}$$

ou

$$\log \frac{\overset{*}{Z}_i}{\overset{*}{Z}_1} - \log \frac{Z_i}{Z_1} = \frac{3}{2} \left[\log \frac{\overset{*}{m}_i}{\overset{*}{m}_1} - \log \frac{m_i}{m_1} \right] + \frac{1}{2} \left[\log \frac{\overset{*}{A}_i \overset{*}{B}_i \overset{*}{C}_i}{\overset{*}{A}_1 \overset{*}{B}_1 \overset{*}{C}_1} - \log \frac{A_i B_i C_i}{A_1 B_1 C_1} \right] +$$

$$+ \log \frac{\prod_{j=1}^{3(n_i-n_1)} \left(1 - e^{-\frac{h\overset{*}{\nu}_j}{kT}}\right)^{-1}}{\prod_{j=1}^{3(n_i-n_1)} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}}\right)^{-1}}.$$

Comme les fonctions de partitions de la vibration ont de petites valeurs, qui diffèrent très peu de l'unité (dans les conditions normales de température) nous pouvons mettre :

$$\frac{\prod^{3(n_i-n_1)} (1-e^{-\frac{h\overset{*}{\nu}_j}{kT}})^{-1}}{\prod^{3(n_i-n_1)} (1-e^{-\frac{h\nu_j}{kT}})^{-1}} \sim 1.$$

En remplaçant les masses des molécules par leurs poids moléculaires, il résulte :

$$\log\frac{A_i}{A_1} = \frac{3}{2}\left[\log\frac{\overset{*}{M}_i}{\overset{*}{M}_1} - \log\frac{M_i}{M_1}\right] + \frac{1}{2}\left[\log\frac{\overset{*}{A}_i\,\overset{*}{B}_i\,\overset{*}{C}_i}{\overset{*}{A}_1\,\overset{*}{B}_1\,\overset{*}{C}_1} - \log\frac{A_i\,B_i\,C_i}{A_1\,B_1\,C_1}\right].$$

Pour adapter cette relation aux exigences pratiques d'un calcul numérique, considérons à nouveau les molécules sphériques; dans ce cas: $ABC = k_I\,I^3$, I étant le moment d'inertie et k_I une constante de proportionnalité. En tenant compte de la valeur du moment d'inertie :

$$\frac{\overset{*}{I}_i}{\overset{*}{I}_1} = \frac{\overset{*}{m}_i\,\overset{*}{\sigma}_i^2}{\overset{*}{m}_1\,\overset{*}{\sigma}_1^2} = \frac{M_a+M_i}{M_a+M_1}\left(\frac{\overset{*}{\sigma}_i}{\overset{*}{\sigma}_1}\right)^2;\ \frac{I_i}{I_1} = \frac{m_i\,\sigma_i^2}{m_1\,\sigma_1^2} = \frac{M_i}{M_1}\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_1}\right)^2$$

$\overset{*}{\sigma}_i$, $\overset{*}{\sigma}_1$, σ_i et σ_1 étant les diamètres moléculaires des complexes actifs et des deux alcools. Les poids moléculaires M_a, M_i, M_1 ont les significations établies plus haut. Il s'ensuit que

$$\log\frac{A_i}{A_1} = 3\left[\log\frac{M_a+M_i}{M_a+M_1} - \log\frac{M_i}{M_1}\right] + 3\left[\log\frac{\overset{*}{\sigma}_i}{\overset{*}{\sigma}_1} - \log\frac{\sigma_i}{\sigma_1}\right]$$

Si l'on met comme plus haut, pour le rapport $\frac{\sigma_i}{\sigma_1}$, il s'ensuit que

$$\frac{\sigma_i}{\sigma_1} = \left(\frac{\frac{M_i}{d_i}}{\frac{M_1}{d_1}}\right)^{1/3} = \left(\frac{M_i}{M_1}\right)^{1/3}\left(\frac{d_1}{d_i}\right)^{1/3}.$$

Pour évaluer le rapport $\frac{\overset{*}{\sigma}_i}{\overset{*}{\sigma}_1}$ nous devons introduire une hypothèse d'après laquelle les diamètres moléculaires des complexes activés sont proportionnels au nombre total d'atomes contenus dans les molécules des complexes :

$$\frac{\overset{*}{\sigma}_i}{\overset{*}{\sigma}_1} = \frac{\overset{*}{n}_i}{\overset{*}{n}_1} = \frac{n_i+25}{6+25} = \frac{n_i+25}{31}.$$

On obtient finalement :

$$\log \frac{A_i}{A_1} = 3 \log \frac{M_a + M_i}{M_a + M_1} - 4 \log \frac{M_i}{M_1} + \log \frac{d_i}{d_1} + 3 \log \frac{n_i + 25}{31} \quad (8)$$

Les valeurs obtenues en utilisant cette équation se trouvent dans le tableau 5. En comparant les données de l'expérience aux résultats des calculs théoriques, il résulte une parfaite équivalence entre les formules (6) et (8) en ce qui concerne leur capacité de représenter les résultats obtenus dans la solvolyse des 7 alcools.

Tableau 5

$M_a = 202{,}69$

i	n_i	d_i^{25}	$\frac{A_i}{A_1}$ calc.	$\frac{A_i}{A_1}$ expérim.
1	6	0,7886	1	1
2	9	0,7891	0,368	0,392
3	12	0,7997	0,195	0,204
4	15	0,8057	0,126	0,154
5	18	0,8110	0,0911	0,0907
6	21	0,8153	0,0715	0,0623
7	24	0,8128	0,0595	0.0363

Manuscrit reçu à la rédaction le 8 mars 1963.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. WARD, J. chem. Soc., (**1927**) 2285.
2. J. NORRIS et A. MORTON, J. Amer. Chem. Soc., **50**, 1795 (1928).
3. F. KING JONS, A. WARD, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 2394, (1935).
4. S. GASSTONE, K. J. LAIDLER, et H. FYRING, *The Theory of Rate Processes*, New York and London, 1941, p. 447. K. J. LAIDLER, *Chemical Kinetics*, New York, Toronto, London, 1950, p. 137.
5. E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, C. S. PATEL, J. chem. Soc., (**1933**) 526.
6. S. W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics*, New York, Toronto, London, 1960, p. 553
7. Pour appliquer l'équation (4) aux réactions en milieux liquides : F. A. MOELWYN HUGHES, *Kinetics of Reactions in Solution*, Oxford, 1947, p. 12–14.

PROPRIÉTÉS DE QUELQUES SELS DE L'ESTER O,O-DIÉTHYLIQUE DE L'ACIDE DITHIOPHOSPHORIQUE

III. SPECTRES INFRA-ROUGES DE QUELQUES SELS DE L'ESTER O,O-DIÉTHYLIQUE DE L'ACIDE DITHIOPHOSPHORIQUE

PAR

RALUCA RIPAN

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.ROUMAINE

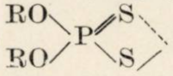
I. EGER et C. MIREL

Institut de Chimie de l'Académie de la R.P.R.

CLUJ

Dans ce travail on donne les spectres I.R. de l'HSSP $(OC_2H_5)_2$, ainsi que des sels de cet acide avec les cations : Na^+, K^+, $CdPy_2^{2+}$, $NiPy_2^{2+}$, Hg^{2+}, Ag^+, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}. La bande caractéristique du groupe $P\begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow S \end{smallmatrix}$ de l'acide libre se trouve à 655 cm^{-1}. Elle occupe aussi la même position pour les pyridino-complexes de nickel et de cadmium ; NaR et KR*) ont la bande déplacée vers des fréquences de 20 à 25 cm^{-1} plus grandes que celles de l'acide libre. La bande des combinaisons insolubles dans l'eau se déplace vers des valeurs moindres de la fréquence, de 15 à 40 cm^{-1} par rapport à la bande $P\begin{smallmatrix} \nearrow S \\ \searrow S \end{smallmatrix}$ de l'acide libre. Les données obtenues par la voie spectrale confirment la justesse de la division des combinaisons ci-dessus sur la base des critères chimiques, en ce sens que AgR, HgR_2, BiR_3, PbR_2, CdR_2, CuR_2, NiR_2 et FeR_3 sont des chélates, tandis que les dernières combinaisons étudiées sont des composés non chélatiques.

*) $R = SSP\,(OC_2H_5)_2$

La littérature de spécialité [1] rend compte du fait que le O,O-diéthyl-ester de l'acide dithiophosphorique $HSSP(OC_2H_5)_2$ forme avec les métaux lourds des chélates du type  Me, c'est-à-dire des combinaisons dans la structure desquelles entre un cycle tétratomique.

En guise d'argument qui fasse la preuve de la structure chélatique, les auteurs [1] relèvent les propriétés de ces combinaisons de se dissoudre dans des solvants organiques et d'être insolubles dans l'eau.

Selon les mêmes auteurs [1], cet acide forme avec les métaux alcalins des sels du type ionique, insolubles dans les solvants organiques et solubles dans l'eau.

L'étude rœntgénographique du sel de nickel, effectuée par Goulinskaïa et Poraï-Kochitz [2], montre que l'atome de nickel se trouve au centre d'un carré dont les sommets sont occupés par les atomes de soufre, la distance nickel-soufre étant de $\approx$ 2,2 kX, grandeur qui correspond à une liaison covalente.

La littérature contient nombre de travaux consacrés à l'étude des spectres dans l'I.R., ou visibles, des chélates de métaux lourds formés avec EDTA [3] — [7], de la porphyrine [8], de la salicylaldéhyde [9] et de l'acétyleacétone [10]; on essaye d'y établir une corrélation entre la fréquence de vibration correspondante et le caractère de la liaison chélatique, respectivement la stabilité du chélate, sans toutefois que mention soit faite des spectres I.R. des chélates du O,O-diéthylester de l'acide dithiophosphorique.

Vu les faits que nous venons de signaler, nous faisons état dans ce travail des résultats obtenus à la suite de l'obtention de spectres I. R. des chélates des métaux : Hg (II), Ni (II), Bi (III), Fe (III), Cd (II), Cu (II), Pb (II), Ag (I) et du O,O-diéthylester de l'acide dithiophosphorique, comparés aux spectres I.R. de l'acide libre, respectivement de ses sels de sodium et de potassium, soit des combinaisons où le phénomène de chélatisation ne se produit pas.

La littérature [5] rend compte du fait que, dans le cas des chélates des acides carbonyliques, la formation de complexe du groupe carbonylique du carboxyle provoque un déplacement de la bande d'absorption, caractéristique de celui-ci, vers des domaines à longueurs d'onde plus grandes (fréquences plus petites) par rapport à la bande d'absorption du carbonyle non complexé (carbonyle libre). Ainsi, la fréquence de 1718 cm^{-1} est caractéristique du carbonyle non complexé, tandis que la fréquence de 1615 cm^{-1} est caractéristique du carbonyle coordonné dans le chélate du cuivre avec EDTA. Ce changement de la fréquence de vibration est probablement dû à une localisation électronique plus puissante dans le groupe carbonylique coordonné que dans le carbonyle non coordonné.

C'est à un phénomène analogue qu'il faut s'attendre dans les cas des chélates étudiés par nous, à savoir à un déplacement vers des domaines à longueurs d'onde plus grandes, de la vibration caractéristique

du groupe P=S en comparaison avec celle du spectre I.R. de l'acide libre ou de ses sels de sodium ou de potassium.

Quant au domaine d'absorption de la liaison P = S il subsiste encore des controverses dans la littérature [11] — [16].

Mc Ivor et ses collab. montrent, par exemple, que le domaine d'absorption du groupe P=S s'étend de 830 à 740 cm^{-1}, tandis que Popov et ses collab. le situent entre 750 et 550 cm^{-1}, donc dans un domaine relativement large, grâce au fait que la vibration du groupe P=S subit les influences constitutives du reste de la molécule.

Les travaux ultérieurs d'Almási et collab. confirment — grâce à des données nouvelles — les résultats des travaux [13], [14], en montrant que dans le cas des substances à squelette $(RO)_2P(=S)SH$ le groupe P = S, le squelette $P(=S)S$ respectivement, absorbe dans le domaine 670—645 cm^{-1}.

L'O,O-diéthylester de l'acide dithiophosphorique, c'est-à-dire l'acide libre, se signale par une bande très forte à 655 cm^{-1}, qui, suivant les travaux [13], [14], serait due à la vibration de valence du groupe $(S-)P=S$ de cette molécule.

Dans tous les spectres I.R. des chélates, que nous présentons, cette bande est déplacée vers des domaines à longueurs d'onde plus grandes, ainsi qu'il ressort du tableau ci-joint et des spectres ci-joints. Par contre, dans les spectres I.R. des sels de sodium et de potassium (chélatisation absente), cette bande est déplacée vers des domaines à longueurs d'onde plus petites.

Il ressort du tableau que le plus fort déplacement de la fréquence de vibration existe dans le cas du sel de bismuth, tandis que le déplacement le plus faible est obtenu dans le cas des sels de cadmium et de nickel.

Il convient de relever encore un fait. Comment se présenteront les spectres I.R. (bande caractéristique du groupe $(S-)P = S$) des pyridino-complexes des métaux avec l'O,O-diéthylester de l'acide dithiophosphorique? Nous considérons ce fait comme un argument supplémentaire du fait que dans le cas des O,O-diéthylesterdithiophosphates la chélatisation est caractérisée par l'accroissement de la longueur d'onde caractéristique du groupe $(S-)P = S$.

Il ressort du tableau que les pyridino-complexes de cadmium et de nickel ont une bande dont le spectre est déplacé par rapport aux sels

Tableau

des fréquences du groupe P=S de quelques sels du O,O-diéthylester de l'acide dithiophosphorique

Chélate	P=S cm^{-1}	P=S en comparaison avec l'acide libre cm^{-1}	P=S en comparaison avec le sel de sodium, resp. de potassium cm^{-1}	**)
$Hg/SSP(OC_2H_5)_2/_2$ *)	640	−(15−20)	−40	(1) dans CCl_4
	620	−(35−40)	−60	(2) dans du nujol
AgR	640	−(15−20)	−40	(3) dans CCl_4
BiR_3	620	−(35−40)	−60	(4) dans l'heptane
	620	−(35−40)	−60	(5) dans CCl_4
	608	−(47−52)	−72	(6) dans du nujol
PbR_2	640	−(15−20)	−40	(7) dans CCl_4
CdR_2	645	−(10−15)	−35	(8) dans du nujol
CuR_2	640	−(15−20)	−40	(9) dans du nujol
NiR_2	645	−(10−15)	−35	(10) dans CCl_4
	640	−(15−20)	−40	(11) dans du nujol
FeR_3	640	−(15−20)	−40	(12) dans CCl_4
Sel				
NaR	680−2	+(15−22)	—	(13) dans du nujol
KR	680−2	+(15−22)	—	(14) dans du nujol
Acide libre	655	—	−25	(15) à l'état pur
	660	—	−20	(16) dans du nujol
Pyridino-complexes				
$CdPy_2R_2$	660	+5 0	−20	(17) dans du nujol
$NiPy_2R_2$	662	+7 +2	−20	(18) dans du nujol

*) Nous noterons par la suite le radical $SSP(OC_2H_5)_2$ par R.

**) Nombre de la courbe, représentant le spectre I.R.

formés par le nickel et le cadmium avec l'O,O-diéthylester acide dithiophosphorique, le déplacement de 10 à 15 cm^{-1} environ, étant dans le domaine d'absorption de l'acide libre.

Ces sels ont les propriétés chimiques de certains complexes non chélatiques, ainsi que le montre Bousév ($NiPy_2/SSP(OC_2H_5)_2/_2$ est de couleur verte, tout comme les sels habituels de nickel, et se dissout dans l'eau).

Ce fait montre aussi que le spectre I.R. caractéristique du groupe

$$\diagup S \atop {\diagup \atop P = S}$$

se déplace dans tous les cas vers des domaines de longueurs d'onde plus grandes quand on a affaire à des combinaisons chélatiques, et inversement lorsqu'on a affaire à des combinaisons du type ionique.

Etant donné que le problème de la corrélation entre la direction de déplacement de la bande d'absorption, caractéristique en fonction du

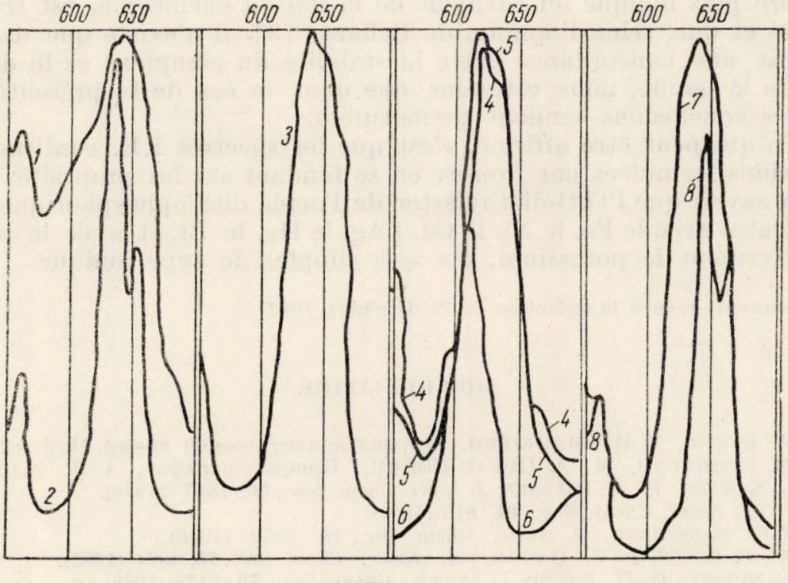

600
650
600
650
600
650
600
650
1
2
3
4
5
6
7
8

Fig. 1

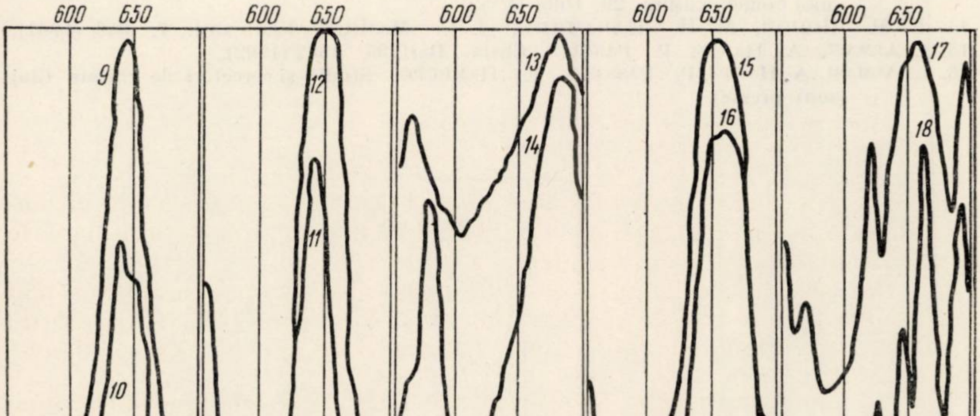

600
650
600
650
600
650
600
650
600
650
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

Fig. 2

caractère plus ionique ou covalent de la liaison chélatique, est très controversé et que, selon l'opinion de Bellamy [9], il n'existe que dans certains cas une concordance entre la stabilité du complexe et le déplacement de la bande, nous estimons que dans le cas de la présente étude de telles conclusions seraient prématurées.

Ce qui peut être affirmé, c'est que les spectres I.R. confirment les conclusions formulées par Bousév en se fondant sur les propriétés chimiques, à savoir que l'O,O-diéthylester de l'acide dithiophosphorique forme des chélates avec le Fe, le Ni, le Cd, l'Ag, le Hg, le Bi, et avec le sodium, respectivement le potassium, des sels simples de type ionique.

Manuscrit reçu à la rédaction le 12 décembre 1962

BIBLIOGRAPHIE

1. А. И. Бусев, М. И. Иванютин, Журнал аналитической химии, **11**, *5*, 523 (1956).
2. Е. А. Гулинсая, М. А. Пораи-Кокиц, Кристаллография, 4 *2*, 241 (1959).
3. D. T. Sawyer, P. Y. Paulsen, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1597 (1958).
4. — J. Amer. Chem. Soc., **81**, 816 (1959).
5. Stanley Kirschner, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2372 (1956).
6. Danyl H. Busch, J. C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4574 (1953).
7. M. L. Morris, D. H. Busch, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5178 (1956).
8. J. W. Barnes, O. D. Dorough, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4045 (1950).
9. J. Y. Bellamy, L. Becher, J. Chem. Soc. London, 4491 (**1954**).
10. — J. Chem. Soc. London, 4487 (**1954**).
11. R. A. McIvor, G. A. Grant, C. E. Hubley, Canad. J. Chem., **34**, 1611 (1956).
12. R. A. McIvor, C. E. Hubley, Canad. J. Chem., **37**, 869 (1959).
13. Е. М. Попов, Т. А. Мастрюкова, Н. П. Родионова, М. И. Кабачник, Журнал общей химии, **29**, 1998 (1959).
14. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маянц, Усп. хим., **7**, 846 (1961).
15. L. Almasi, A. Hantz, P. Paskucz, Chem. Ber., **95**, 1582 (1962).
16. L. Almasi, A. Hantz, P. Paskucz, E. Hamburg, Studii şi cercetări de chimie Cluj (sous presse).

CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE D'AMMINES COMPLEXES. II

PAR

E. SEGAL

Faculté de Chimie de l'Université de Bucarest

L'auteur a étudié la cinétique de la décomposition isothermique des poudres du complexe tétrapyridinique du chlorure de nickel et du chlorure tétrapyridinocobalteux. La décomposition jusqu'à la dipyridine, de ces substances, suit aux températures peu élevées une loi cinétique linéaire (1), mais lorsque la température augmente, le déroulement des réactions dans les temps obéit à la loi logarithmique (2). Dans la seconde étape de la décomposition jusqu'à la dipyridine, la cinétique des réactions est rendue par la même équation (2). Les résultats obtenus sont interprétés dans l'hypothèse d'une diffusion de la composante volatile à travers la couche de produit décomposé.

Continuant notre étude relative à la cinétique des réactions endothermiques dans les systèmes solide-gaz, nous présenterons maintenant les résultats obtenus par la décomposition du complexe tétrapyridinique du chlorure de nickel et du chlorure tétrapyridinocobalteux.

Nous avons trouvé, dans différentes publications, la description des ammines suivantes formées par la pyridine avec le chlorure de nickel :

$NiCl_2 \cdot 4Py$ [1], $NiCl_2 \cdot 2Py$ [2] et $NiCl_2 \cdot Py$ [1]

On connaît également les combinaisons analogues du chlorure de cobalt :

$CoCl_2 \cdot 4Py$ [1], $CoCl_2 \cdot 2Py$ [3] et $CoCl_2 \cdot Py$ [1]

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons utilisé les $NiCl_2 \cdot 4Py$ et $CoCl_2 \cdot 4Py$, synthétisés et analysés d'après les méthodes indiquées par F. Reitzenstein [1].

La décomposition de ces substances, en poudre, a été étudiée avec un dispositif expérimental identique à celui utilisé pour la décomposition de l'hexammine du chlorure de nickel et du sulfate tétrammino-aquo-cuivrique [4]. La pyridine a été entraînée par un courant d'azote, dont le débit était maintenu à 8—9 l/h.

RÉSULTATS

1. DÉCOMPOSITION DU COMPLEXE TÉTRAPYRIDINIQUE DU CHLORURE DE NICKEL

Nous avons poursuivi la vitesse de décomposition jusqu'à la dipyridine, selon la réaction :

$$NiCl_2 \cdot 4Py\ (s) \longrightarrow NiCl_2 \cdot 2Py\ (s) + 2Py\ (g) \qquad (I)$$

Il résulte du tableau 1 que, à 60°C, la cinétique de la décomposition suit, presque jusqu'à la fin de la réaction, une loi linéaire décrite par l'équation

$$m = k_0 t, \qquad (1)$$

où m représente la quantité de pyridine éliminée au moment t, et k_0 la constante de vitesse. A plus de 70—90°C, la vitesse de la décomposition obéit à la loi cinétique

$$\ln \frac{m}{a-m} = Kt + C, \qquad (2)$$

où a représente la quantité de pyridine pouvant être éliminée par la réaction (tableau 2 et figure 1)*).

Nous avons étudié, à des températures comprises entre 120 et 130°C, la réaction

$$NiCl_2 \cdot 2Py\ (s) \longrightarrow NiCl_2 \cdot Py\ (s) + Py\ (g) \qquad (II)$$

dont le déroulement dans le temps suit également la loi cinétique (2) (tableau 3 et figure 2).

Les constantes K, calculées conformément à l'équation 2, vérifient l'équation d'Arrhenius $K = Ae^{-E/RT}$.

---

*) Les tableaux sont précédés de l'indication de la température de travail, de la masse de poudre m_0 subissant la décomposition, de la quantité de pyridine pouvant être éliminée par la réaction, et de la constante c figurant dans l'équation

$$\log \frac{m}{a-m} = kt + c \ (2').$$

Tableau 1

$T = 333°K$, $m_p = 0{,}2500$ g, $a = 0{,}0886$ g

t (minutes)	m (g)	k_0 (g min^{-1})
10	0,0080	0,00080
20	0,0150	0,00075
30	0,0222	0,00074
40	0,0292	0,00073
50	0,0368	0,00074
60	0,0442	0,00074
70	0,0506	0,00072
80	0,0578	0,00072
90	0,0642	0,00071
100	0,0702	0,00070
110	0,0758	0,00069
120	0,0809	0,00067
130	0,0851	0,00065
140	0,0887	0,00063
		0,00071

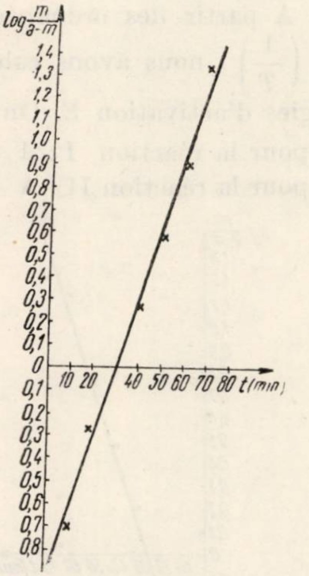


Fig. 1. — Graphique de la décomposition isothermique de la tétrapyridine du chlorure de nickel, à $T = 343°K$.

Tableau 2

$T = 353°K$, $m_p = 0{,}2500$ g, $a = 0{,}0886$ g, $c = -1{,}1190$

t (minutes)	m (g)	a−m (g)	$\log \frac{m}{a-m}$	k (min^{-1})
5	0,0108	0,0778	−0,85758	—
10	0,0246	0,0640	−0,41524	0,07038
15	0,0394	0,0492	−0,09647	0,06817
20	0,0530	0,0356	0,17283	0,06459
25	0,0652	0,0234	0,44503	0,06256
30	0,0756	0,0130	0,76458	0,06279
35	0,0832	0,0054	1,18773	0,06588
40	0,0876	0,0010	1,94256	—
				0,06526

Tableau 3

$T = 398°K$, $m_p = 0{,}1614$ g, $a = 0{,}0443$ g, $c = -1{,}0761$

t (minutes)	m (g)	a−m (g)	$\log \frac{m}{a-m}$	k (min^{-1})
10	0,0100	0,0343	−0,53529	0,05408
20	0,0230	0,0213	0,03325	0,05547
30	0,0341	0,0102	0,52415	0,05334
40	0,0427	0,0016	1,42631	—
				0,05430

A partir des ordonnées à l'origine et des pentes des droites log $k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, nous avons calculé les coefficients préexponentiels A et les énergies d'activation E. On obtient de cette manière :

pour la réaction I : $A = 8{,}13 \cdot 10^{8}$ min^{-1}, E = 15 729 cal/mol,
pour la réaction II : A = $5{,}37 \cdot 10^{13}$ min^{-1}, E = 26 626 cal/mol,

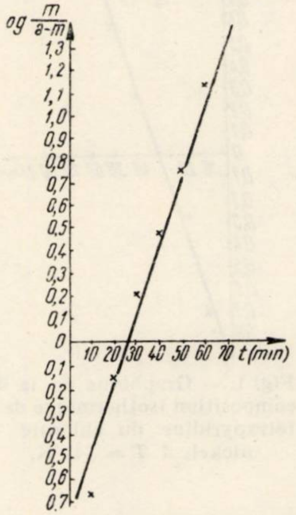


Fig. 2. — Graphique de la décomposition isothermique de la dipyridine du chlorure de nickel, à T = 393°K.

Tableau 4

T°K	K Observé	K Calculé
343	0,0747	0,0776
353	0,1504	0,1479
363	0,2871	0,2754

Tableau 5

T°K	K Observé	K Calculé
393	0,0850	0,0832
398	0,1251	0,1288
403	0,1899	0,1950

Tableau 6

T = 303°K, m_p = 0,2500 g, a = 0,0886 g

t (minutes)	m (g)	k_0 (g min^{-1})
10	0,0080	0,00080
20	0,0150	0,00075
30	0,0202	2,00067
40	0,0267	0,00067
50	0,0335	0,00067
60	0,0395	0,00066
70	0,0471	0,00067
80	0,0531	0,00066
90	0,0593	0,00066
100	0,0655	0,00066
110	0,0715	0,00065
120	0,0761	0,00064
130	0,0807	0,00062
140	0,0845	0,00060
		0,00067

de sorte que la dépendance des constantes K de la température est donnée par les équations

$$\log K = 8{,}91 - \frac{15\,729}{4{,}575\ T} \quad \text{pour la réaction I et}$$

$$\log K = 13{,}73 - \frac{26\,626}{4{,}575\ T} \quad \text{pour la réaction II}$$

Dans les tableaux 4 et 5 on compare les constantes de vitesse calculées à l'aide de ces équations, avec les constantes déterminées expérimentalement. La concordance en est satisfaisante.

2. DÉCOMPOSITION DU CHLORURE TÉTRAPYRIDINOCOBALTEUX

La première étape de la décomposition jusqu'au chlorure dipyridinocobalteux conformément à la réaction

$$CoCl_2 \cdot 4Py\ (s) \longrightarrow CoCl_2 \cdot 2Py\ (s) + 2\ Py\ (g) \qquad (III)$$

se déroule dans le temps d'une manière analogue à la réaction I. En effet, à 30°C, la loi cinétique (1) (tableau 6) se trouve vérifiée, mais à des températures supérieures (40 — 60°C) la cinétique du processus est décrite par l'équation (2) (tableau 7 et figure 3).

La deuxième étape de la décomposition jusqu'au chlorure monopyridinocobalteux, au cours de laquelle a lieu la réaction

$$CoCl_2 \cdot 2Py\ (s) \longrightarrow CoCl_2 \cdot Py\ (s) + Py\ (g) \qquad (IV)$$

est également décrite par la loi cinétique (2), comme il résulte du tableau 8 et de la figure 4.

Ainsi calculées, les constantes de vitesse K vérifient l'équation d'Arrhenius.

Les ordonnées à l'origine et les pentes des droites fournissent

pour la réaction III : $A = 2{,}95 \cdot 10^{9}$ min^{-1}; $E = 15\,313$ cal/mol,

pour la réaction IV : $A = 4{,}57 \cdot 10^{15}$ min^{-1}; $E = 29\,200$ cal/mol.

Pour la dépendance des constantes de vitesse en fonction de la température, on obtient les équations

$$\log K = 9{,}46 - \frac{15\,313}{4{,}575\ \mathrm{T}} \quad \text{pour la réaction III, et}$$

$$\log K = 13{,}66 - \frac{29\,200}{4{,}575\ \mathrm{T}} \quad \text{pour la réaction IV.}$$

Tableau 7

$T = 323°K$, $m_p = 0{,}2500$ g, $a = 0{,}0886$ g, $c = 0{,}7301$

t (minutes)	m (g)	$a-m$ (g)	$\log \frac{m}{a-m}$	k (min^{-1})
5	0,0166	0,0720	−0,63722	—
10	0,0340	0,0546	−0,20571	0,05344
15	0,0474	0,0412	0,00608	0,05273
20	0,0606	0,0280	0,33531	0,05327
25	0,0694	0,0192	0,55806	0,05153
30	0,0746	0,0140	0,72661	0,04856
35	0,0798	0,0088	0,95752	0,04822
40	0,0828	0,0058	1,15460	0,04712
45	0,0854	0,0032	1,42631	0,04792
50	0,0868	0,0018	1,68325	0,04827
55	0,0880	0,0006	2,16633	—
				0,05012

Tableau 8

$T = 388°K$, $m_p = 0{,}1614$ g, $a = 0{,}0443$ g, $c = -1{,}02729$

t (minutes)	m (g)	$a-m$ (g)	$\log \frac{m}{a-m}$	k (min^{-1})
10	0,0146	0,0297	−0,30841	0,07188
20	0,0319	0,0124	0,41037	0,07188
30	0,0433	0,0010	1,63649	—
				0,07188

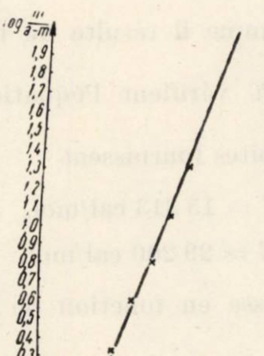


Fig. 3. — Graphique de la décomposition isothermique du chlorure tétrapyridinocobalteux, à $T = 313°K$.

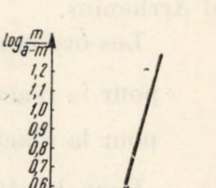


Fig. 4. — Graphique de la décomposition isothermique du chlorure dipyridinocobalteux, à $T = 383°K$.

Les constantes K calculées d'après ces équations concordent d'une manière satisfaisante avec les constantes déterminées expérimentalement, comme il résulte des tableaux 9 et 10.

Tableau 9

$T°K$	K	
	Observé	Calculé
313	0,06158	0,05888
323	0,11543	0,12590
333	0,26900	0,25120

Tableau 10

$T°K$	K	
	Observé	Calculé
383	0,1002	0,1047
388	0,1665	0,1621
393	0,2419	0,2454

Les résultats obtenus peuvent être interprétés à la lumière de l'un de nos travaux antérieurs concernant la cinétique de la décomposition des hydrates cristallisés [5]. En effet, si l'on admet que la vitesse de décomposition est proportionnelle à la vitesse de diffusion de la pyridine à travers la couche de substance décomposée, et que l'on particularise l'expression du gradient de concentration des différentes conditions d'élimination de celles-ci, on retrouve formellement les équations (1) et (2) vérifiées par l'expérience.

CONCLUSIONS

1. Nous avons étudié expérimentalement la cinétique de la décomposition des poudres du complexe de la tétrapyridine du chlorure de nickel et du chlorure tétrapyridinocobalteux.

2. Dans la première étape de la décomposition jusqu'à la pyridine (réactions I et III), la cinétique du processus obéit à une loi linéaire (I), mais à des températures plus élevées son déroulement dans le temps suit la loi logarithmique (2).

3. La seconde étape de la décomposition jusqu'à la monopyridine est également décrite, au point de vue cinétique, par l'équation (2).

Travail reçu à la rédaction le 21 décembre 1962

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Reitzenstein, Z. anorg. allg. Chem., **11**, 254 (1896).
2. — Z. anorg. allg. Chem., **18**, 253 (1898).
3. D. P. Mellor, B. S. Morris, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **71**, 536 (1938), ref. C.A. 33/1619[5] (1939).
4. I. G. Murgulescu, E. Segal, Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **10**, *1*, 39 (1962).
5. — Analele Universității București, Seria Șt. naturii, *22*, 75 (1959).

CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE D'AMMINES COMPLEXES. III

PAR

E. SEGAL

Faculté de Chimie de l'Université de Bucarest

L'auteur a étudié la cinétique de la décomposition isothermique des cristaux uniques de chlorure tétrapyridinocobalteux, dans le vide, avec un dispositif expérimental semblable à celui utilisé pour la déshydratation des hydrates cristallisés [5]. Le déroulement, dans le temps, de la décomposition jusqu'à la dipyridine obéit à une loi linéaire (1), les constantes de vitesse étant proportionnelles à la puissance 2/3 de la masse des cristaux. Le calcul du coefficient préexponentiel A_0 de l'équation d'Arrhenius conduit à une valeur concordant d'une manière satisfaisante avec la valeur obtenue expérimentalement.

Dans deux notes antérieures [1], [2], nous avons présenté les résultats concernant la cinétique de la décomposition isothermique de quelques ammines complexes. Les substances soumises à la décomposition ont été utilisées sous la forme de poudres, et l'entraînement de la composante volatile (ammoniac ou pyridine) a été effectué dans un courant de gaz à la pression atmosphérique. Cette méthode de décomposition des poudres dans un courant de gaz nous a permis de tirer certaines conclusions au sujet des régularités auxquelles se soumet le déroulement de ces réactions, et d'en déterminer le mécanisme qui conduit à des lois cinétiques formellement identiques à celles qui ont été vérifiées expérimentalement. Mais l'application de cette méthode ne permet pas d'observer les modifications subies par les cristaux individuels pendant la réaction, ni de déterminer l'influence de leur surface, ou de leur masse, sur la vitesse de décomposition. C'est pourquoi, afin de

compléter nos études cinétiques concernant la décomposition de ces combinaisons, nous avons décidé d'étudier la vitesse de décomposition des cristaux uniques.

Dans cette note, nous allons présenter les résultats obtenus par la décomposition isothermique de cristaux uniques de chlorure tétrapyridinocobalteux. Les produits de décomposition de cette combinaison, qui ont une faible teneur en pyridine, sont : $CoCl_2.2Py$ [3] et $CoCl_2 . Py$ [4].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les cristaux uniques de chlorure tétrapyridinocobalteux n'ont pas pu être obtenus par une simple concentration des solutions aqueuses de cette substance, car la présence d'un excès d'eau rend instable le complexe, qui passe à l'état de chlorure de cobalt et de pyridine. C'est pourquoi pour leur préparation on a laissé se concentrer la solution obtenue en ajoutant de la pyridine en excès dans une solution aqueuse et diluée de chlorure de cobalt. L'eau ayant une tension de vapeur plus forte que la pyridine, la solution se concentre petit à petit en pyridine, et on réalise de cette manière les conditions pour la formation, la concentration et le dépôt ultérieur du complexe, à l'état de cristaux uniques.

Le dispositif expérimental qui a permis d'étudier la décomposition des cristaux uniques de chlorure tétrapyridinocobalteux est identique à celui qui a été utilisé pour la déshydratation des cristaux uniques d'hydrates cristallisés [5]. La pression de travail était de $2 \cdot 10^{-1}$ mmHg.

RÉSULTATS

La décomposition isothermique des cristaux uniques de chlorure tétrapyridinocobalteux, poussée jusqu'au chlorure dipyridinocobalteux conformément à la réaction

$$CoCl_2 \cdot 4Py\,(s) \rightarrow CoCl_2 \cdot 2Py\,(s) + 2Py\,(g) \qquad (I)$$

a lieu à un seul régime, caractérisé par l'équation cinétique

$$m_v = kt, \qquad (1)$$

où m_v représente la composante volatile, et k une constante qui, comme nous le montrerons par la suite, peut être mise sous la forme

$$k = k_0 m_c^{2/3}, \qquad (2)$$

où m_c représente la masse du cristal. Il résulte des équations (1) et (2) que

$$k_0 = \frac{m_v}{m_c^{2/3}\, t} \cdot \qquad (3)$$

La constante k_0 ainsi définie, doit être indépendante de la puissance $\frac{2}{3}$ de la masse du cristal.

Dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 nous avons inscrit les valeurs des constantes k_0 ainsi calculées, à différentes températures. Les tableaux sont précédés de l'indication de la température de travail, de la masse du cristal soumis à la décomposition (m_c) et de la quantité a de la composante volatile qui peut être éliminée par la réaction (I).

Tableau 1

$T = 308°K$, $m_c = 0{,}1650$ g, $a = 0{,}0580$ g

t (minutes)	m_v (g)	k_0 ($g^{1/3}$. min^{-1})
30	0,0056	0,000621
60	0,0112	0,000621
90	0,0228	0,000842
120	0,0308	0,000853
150	0,0363	0,000805
180	0,0413	0,000763
210	0,0469	0,000742
310	0,0543	—
		0,000750

Tableau 2

$T = 329°K$, $m_c = 0{,}0874$ g, $a = 0{,}0308$ g

t (minutes)	m_v (g)	k_0 ($g^{1/3}$. min^{-1})
5	0,0060	—
10	0,0098	0,00498
20	0,0143	0,00363
25	0,0154	0,00313
30	0,0201	0,00340
35	0,0229	0,00332
40	0,0276	0,00351
45	0,0306	0,00339
55	0,0312	—
		0,00362

Tableau 3

$T = 329°K$, $m_c = 0{,}1366$ g, $a = 0{,}0482$ g

t (minutes)	m_v (g)	k_0 ($g^{1/3}$. min^{-1})
5	0,0047	0,00354
10	0,0110	0,00415
15	0,0160	0,00402
20	0,0218	0,00411
25	0,0264	0,00398
30	0,0306	0,00385
35	0,0350	0,00356
40	0,0364	—
45	0,0405	—
55	0,0453	—
		0,00389

Tableau 4

$T = 351°K$, $m_c = 0{,}1340$ g, $a = 0{,}0472$ g

t (minutes)	m_v (g)	k_0 ($g^{1/3}$. min^{-1})
5	0,0103	0,00787
10	0,0253	0,00966
15	0,0341	0,00868
20	0,0430	0,00821
25	0,0465	—
		0,00861

La figure 1 illustre graphiquement la marche linéaire de la quantité de composante volatile éliminée, en fonction du temps, à la température de 308°K. Les constantes k_0, calculées conformément à la relation (3) vérifient l'équation d'Arrhenius $k_0 = A_0\, e^{-\frac{E}{RT}}$. Ce fait est illustré graphiquement dans la figure 2. A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\log k_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on calcule l'énergie d'activation E et le coefficient préexponentiel A_0. On obtient ainsi :

$$E = 11\,800 \text{ cal/mol}, \qquad A = 2{,}075 \cdot 10^5 \text{ g}^{1/3}.\ \text{min}^{-1}.$$

Pour la dépendance de la constante k_0 de la température, on obtient l'équation

$$\log k_0 = 5{,}317 - \frac{11\,800}{4{,}575\, T} \tag{4}$$

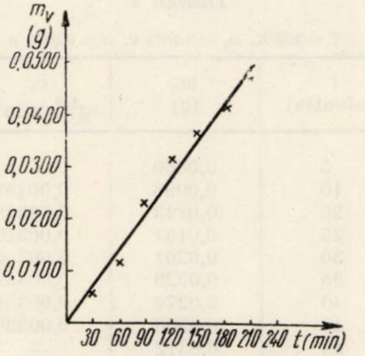


Fig. 1. — Graphique de la décomposition isothermique, dans le vide, du chlorure tétrapyridinocobalteux, à $T = 308°$K.

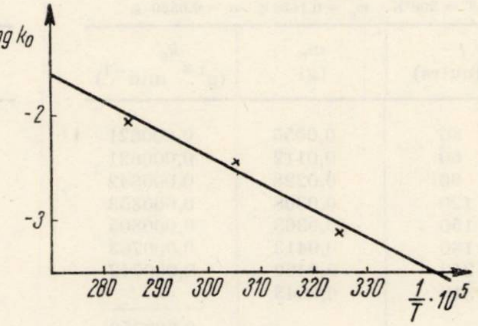


Fig. 2. — Dépendance de la constante de vitesse de la réaction (I), de la température.

Le tableau 5 permet la comparaison des valeurs des constantes k_0 calculées d'après cette relation, avec les valeurs déterminées expérimentalement.

Tableau 5

T°K	k_0 observé	k_0 calculé
308	0,000750	0,000863
329	0,003620	0,002960
351	0,008610	0,009180

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

La décomposition, dans le vide, du chlorure tétrapyridinocobalteux pourrait être assimilée à la vaporisation de la composante volatile à la surface du cristal et son remplacement par un transport à partir de l'intérieur.

Soit n_i le nombre de molécules déplaçables de la composante volatile existant dans le cristal. De celles-ci n_a parviendront, dans l'unité de temps, à la surface libre du cristal. Ce nombre peut être facilement calculé dans l'hypothèse que les molécules de la composante volatile se meuvent dans le cristal à l'instar des molécules d'un gaz. Grâce à cette prémisse simplificatrice, couramment admise dans le traitement

cinétique des phénomènes de vaporisation, le nombre n_a est donné par l'équation bien connue [6]

$$n_a = \frac{n_i}{4V_c}\bar{c}, \tag{5}$$

où V_c représente le volume du cristal et $\bar{c}$ la vitesse moyenne des molécules de la composante volatile donnée par la relation

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}, \tag{6}$$

R, T et M ayant les significations connues.

Une partie des molécules n_a quitteront la surface du cristal. Leur nombre n_s peut être approximativement exprimé par l'équation

$$n_s = \frac{n_a}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \cdot \left(\frac{E}{RT}\right)^{n/2-1} e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{7}$$

où n représente le nombre de degrés de liberté de la molécule de composante volatile sur laquelle se répartit l'énergie d'activation E, et Γ est la fonction d'Euler de seconde espèce.

En remplaçant dans (7) la valeur de n_a donnée par la formule (5), il s'ensuit que

$$n_s = \frac{1}{4\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \frac{n_i\,\bar{c}}{V_c}\left(\frac{E}{RT}\right)^{n/2-1} e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{8}$$

et, en tenant compte de la relation (6),

$$n_s = \frac{1}{4\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \frac{n_i}{V_c}\left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2}\left(\frac{E}{RT}\right)^{n/2-1} e^{-\frac{E}{RT}}. \tag{9}$$

Si l'on admet que l'énergie E se répartit sur trois degrés de liberté, l'équation (9) devient :

$$n_s = \frac{1}{4\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{n_i}{V_c}\left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2}\left(\frac{E}{RT}\right)^{2-1} e^{-\frac{E}{RT}}. \tag{10}$$

Le nombre de molécules n_σ de la composante volatile qui quittent l'ensemble de la surface σ du cristal dans l'unité de temps est donné par la relation

$$n_\sigma = \frac{\sigma}{4\,\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{n_i}{V_c}\left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2}\left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}. \tag{11}$$

Puisque

$$\sigma = \beta V_c^{2/3}, \tag{12}$$

où β est une constante qui dépend de la forme du cristal, il s'ensuit que

$$n_\sigma = \frac{\beta n_i}{4\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) V_c^{1/3}} \left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}. \tag{13}$$

Le nombre n_i peut être mis sous la forme

$$n_i = n_0 V_c, \tag{14}$$

n_0 représentant le nombre de molécules de la composante volatile par unité de volume dans le cristal non décomposé. En remplaçant la valeur de n_i dans (13), on obtient

$$n_\sigma = \frac{\beta n_0}{4\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} V_c^{2/3} \left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}. \tag{15}$$

En tenant compte que $V_c = \frac{m_c}{c}$, ρ_c étant la densité du cristal, on a

$$n_\sigma = \frac{\beta n_0}{4\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{1}{\rho_c^{2/3}} \left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} m_c^{2/3}. \tag{16}$$

En passant le nombre de molécules n_σ, éliminées du cristal dans l'unité de temps, à la quantité en grammes correspondante, égale à la vitesse de décomposition, on obtient l'équation cinétique différentielle

$$-\frac{d(a - m_v)}{dt} = \frac{\beta n_0 M}{4\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) N} \frac{1}{\rho_c^{2/3}} \left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{17}$$

dont l'intégration conduit à

$$m = \frac{\beta n_0 M}{4\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) N} \frac{1}{\rho_c^{2/3}} \left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} m_c^{2/3} t. \tag{18}$$

Comparant cette équation cinétique avec l'équation $m_v = k_0 m_c^{2/3} t$, vérifiée expérimentalement, on obtient pour la constante k_0 l'expression suivante

$$k_0 = \frac{\beta n_0 M}{4\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) N} \frac{1}{\rho_c^{2/3}} \left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{19}$$

qui est l'équation d'Arrhenius, avec le coefficient préexponentiel A_0 et ayant la signification suivante :

$$A_0 = \frac{\beta n_0 M}{4\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) N} \frac{1}{\rho_c^{2/3}} \left(\frac{8\,RT}{\pi M}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{RT}\right)^{1/2}, \qquad (20)$$

ou

$$A_0 = \frac{\beta n_0}{\pi N \rho_c^{2/3}} (2EM)^{1/2}. \qquad (20')$$

La densité des cristaux de chlorure tétrapyridinocobalteux, déterminée par nous, a la valeur $\rho_c = 1{,}3536$ g cm^{-3}. On calcule que le nombre de molécules de pyridine déplaçables dans un cm^3 est $n_0 = 36 \cdot 10^{20}$ molécules cm^{-3}. On connaît encore $M_{Py} = 79$, $E = 11\,800$ cal/mol et $\beta \simeq 5$. Introduisant ces valeurs numériques dans la relation 20, on obtient pour le coefficient préexponentiel A_0 la valeur $A_0 = 6{,}9 \cdot 10^4\ g^{1/3} \cdot s^{-1}$.

On trouve expérimentalement, pour ce même coefficient, la valeur $A_0 = 3{,}5 \cdot 10^3\ g^{1/3} \cdot s^{-1}$.

Les calculs pourraient être améliorés en tenant compte du fait que la surface accessible à la vaporisation est la portion de la surface du cristal qui revient aux molécules de la composante volatile. On obtiendrait dans ce cas une valeur plus petite pour le coefficient préexponentiel, en meilleur accord avec celle qui est obtenue expérimentalement.

CONCLUSIONS

1. Nous avons étudié expérimentalement la cinétique de la décomposition isothermique des cristaux uniques de chlorure tétrapyridinocobalteux.

2. La décomposition a lieu à un seul régime. La cinétique du processus obéit à une loi linéaire, les constantes de vitesse étant directement proportionnelles à la puissance 2/3 de la masse des cristaux.

3. Nous avons essayé un calcul élémentaire du coefficient préexponentiel des constantes de vitesse k_0 définies par la relation (3), fondé sur un modèle simple.

Manuscrit reçu à la rédaction le 21 décembre 1962.

BIBLIOGRAPHIE

1. I. G. Murgulescu, E. Segal, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **10**, *1*, 39 (1962).
2. — Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 1963 (sous presse) ; voir aussi le présent fascicule, p. 169.
3. D. P. Mellor, B. S. Morris, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Walles, **71**, 536 (1938), ref. C.A. 33/1619[5] (1939).
4. F. Reitzenstein, Z. anorg. Chem., **11**, 254—263 (1896).
5. I. G. Murgulescu, E. Segal, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., **7**, *1*, 21 (1959).
6. I. R. Partington, *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*. VI. Longmans, Green and Co., London, New York, Toronto, 1949, p. 264.
7. C. Hinskelwood, *Reaktionskinetik gasförmiger Systeme*. Akademische Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, 1928, p. 21.

CINÉTIQUE DE CORROSION D'UN ALLIAGE D'Al-Si-Cu-Mg

PAR

O. RADOVICI

Laboratoire de Chimie physique de l'Institut de Chimie de l'Académie de la R.P.R.
BUCAREST

L'auteur a étudié le comportement électrochimique d'un alliage d'Al-Si-Cu-Mg ayant la même composition chimique, mais à structure physique modifiée par suite d'un traitement thermique (alliage brut coulé, alliage trempé et alliage vieilli). Les essais ont montré que le traitement thermique n'affecte ni les propriétés électrochimiques de l'alliage ni, implicitement, sa résistance à la corrosion. Il montre que la stabilité des pellicules anodiques passives dépend du pH de la solution, et que cette stabilité est réduite en milieu acide ou alcalin. En solutions neutres, la stabilité de la couche est bonne. Il a également montré que les pellicules minces de « barrières » ont une structure poreuse dans les milieux acides ou alcalins et, par contre, une structure compacte, dans un milieu neutre.

Le large emploi fait à l'heure actuelle d'alliages d'aluminium impose, entre autres, la connaissance de leurs propriétés électrochimiques, pour pouvoir juger leur résistance à la corrosion. C'est dans ce but que nous allons présenter ci-dessous quelques résultats relatifs au comportement électrochimique d'un alliage d'Al-Si-Cu-Mg (du type duraluminium), par suite d'un traitement thermique, dans des solutions à différents pH.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Electrodes. Les déterminations ont été effectuées avec des électrodes confectionnées avec un alliage d'aluminium (Al-Si-Cu-Mg) ayant la composition suivante : Si = 4,78 % ; Cu = 1,28 % ; Mg = 0,3 %, et le reste de l'aluminium.

L'alliage brut a été soumis au traitement thermique suivant : Il était d'abord porté à la température de 525°C, chauffé pendant quatre heures et ensuite brusquement trempé dans de l'eau à la température de 70°C. L'alliage trempé était alors soumis à un processus de vieillissement en le portant pendant 5 à 6 heures à une température de 180°C, suivi d'un refroidissement dans l'air *). La structure des alliages du type duraluminium (Al-Si-Cu-Mg) a fait l'objet de plusieurs recherches [1]—[6], qui montrent que le constituant principal du système Al-Si-Cu-Mg est représenté par la solution solide α, très riche en aluminium, dans laquelle sont dissoutes de très faibles quantités de Si, Cu et Mg. A l'état solide, cette phase est en équilibre avec d'autres phases, dont les plus importantes sont :

a) le silicium élémentaire ;

b) la phase θ, constituée par le composant microscopique intermétallique $CuAl_2$ (qui cristallise dans le système tétragonal à 12 atomes par cellule unitaire) ;

c) la phase *S*, représentée par le composant intermétallique $CuAl_2Mg$ (qui cristallise également dans le système tétragonal) ;

d) la phase *Q* (à laquelle Petrov [1] attribue la composition $Al_5Cu_4Mg_5Si$, avec structure hexagonale).

La micrographie de l'alliage brut coulé est reproduite dans la figure 1 ; elle montre que cet alliage est constitué par des cristaux primaires blancs, non uniformes, de phase α, à la limite desquels on peut remarquer les cristaux aciculaires de silicium (teinte foncée) en quantité assez importante ; on peut également remarquer des cristaux des phases θ et *S*, mais en quantité très réduite (teinte grise).

La figure 2 représente la micrographie de l'alliage trempé ; on y remarque une structure particulière qui consiste en cristaux blancs de phase α, aux confins desquels on ne trouve que du silicium élémentaire globuleux, en quantité plus réduite que dans l'alliage brut. Dans ce cas, la modification de la structure est due au traitement thermique subi par l'alliage chauffé 5 à 6 heures à 540°C. Le chauffage prolongé à cette température produit une dissolution partielle, dans la phase α, du silicium élémentaire ainsi que des composants intermétalliques qui constituent les phases θ, *S* et *Q*, situés à la limite des cristaux de la phase α. En même temps, a lieu également la globulisation du silicium non dissous dans la phase α. Le refroidissement rapide de l'alliage (c'est-à-dire la trempe) dans l'eau empêche ces phases (Si, θ, *S*, *Q*) de se reprécipiter, et l'on obtient de la sorte, à l'état trempé, une solution solide α sursaturée, dans laquelle sont dissous les composants intermétalliques des phases θ, *S*, *Q*.

La figure 3 représente la micrographie de l'alliage trempé et vieilli. On peut constater l'existence de la phase α (cristaux blancs) ; aux confins des cristaux on voit les cristaux globuleux de Si élémentaire. On y re-

*) L'élaboration ainsi que le traitement thermique de l'alliage ont été exécutés par P. Marcu, ingénieur à l'Institut de Recherches Métallurgiques. Nous saisissons cette occasion pour lui en exprimer notre gratitude.

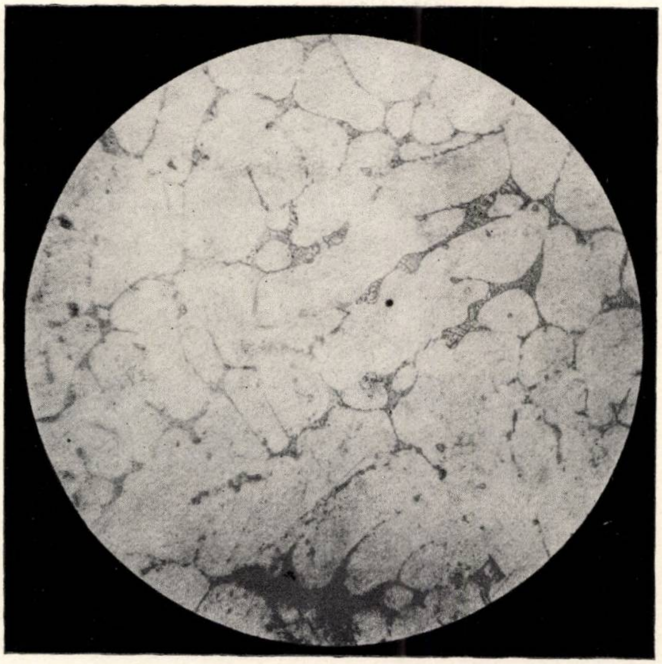


Fig. 1

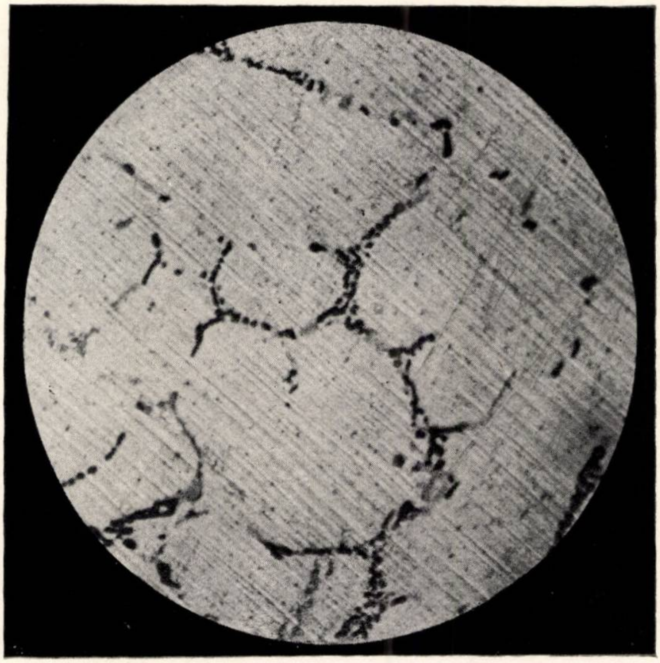


Fig. 2

Fig. 3

marque également, d'une manière très distincte, l'existence de microconstituants gris, qui représentent les phases θ, *S* et *Q*. Cette structure s'explique par le fait que le vieillissement artificiel, réalisé par chauffage à 180°C pendant 5 à 6 heures et refroidissement lent dans l'air, rend possible la précipitation des cristaux des composants intermétalliques, constituants des phases θ, *S* et *Q*, à partir de la solution solide α sursaturée, de l'alliage trempé.

L'alliage brut coulé, trempé et finalement vieilli, a été employé à la confection d'électrodes. Celles-ci étaient taillées en disques circulaires à 1 cm^2 de surface. Les électrodes étaient préparées pour les essais par polissage avec du papier d'émeri fin, dégraissage au benzène et rinçage à l'acétone.

Comme électrode auxiliaire nous avons utilisé une plaque cylindrique de platine ayant la surface de 20 cm^2, et comme électrode de référence, l'électrode saturée de calomel.

Solutions. Pour nos essais nous avons employé des solutions d'acide sulfurique (0,1 n ; à pH = 1,2), un mélange-tampon de phosphate disodique-acide citrique (à pH = 7) et un mélange-tampon de $CO_3NaH +$ $+ CO_3Na_2$ (à pH = 10,1). Toutes les substances employées étaient pures, pour analyse.

Schéma électrique de travail. Les potentiels d'électrode ont été mesurés avec un compensateur RFT, type O 145 et avec un voltmètre électronique RFT, type 187 a. La polarisation a été réalisée en employant le montage potentiostatique indiqué schématiquement dans la figure 4.

Le réglage automatique du potentiel appliqué à l'électrode a été effectué à l'aide d'un potentiostat électronique de construction propre, dont le schéma de principe a été donné dans une étude antérieure [7].

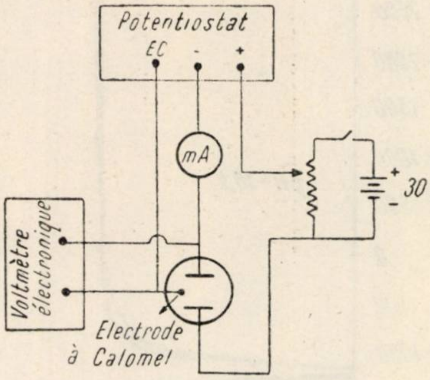


Fig. 4

DISCUSSIONS ET RÉSULTATS

Polarisation anodique à des conditions potentiostatiques. La formation des pellicules d'oxyde par polarisation anodique présente un intérêt théorique et technique tout particulier, dans le cas de l'aluminium et de ses alliages. L'attention des chercheurs a été notamment retenue par la formation de pellicules d'oxyde relativement épaisses (environ 2000 Å), qui se déposent à 100—600 V ([8] — [11]). On a émis l'idée que ces couches épaisses seraient constituées en réalité de deux couches, à savoir une première couche très mince (10—200 Å) et relativement compacte, et une autre couche épaisse et poreuse [12] — [14].

On suppose que la première prend naissance à de faibles potentiels (au-dessous de 10 V). Quelques auteurs ont recherché le comportement de l'aluminium dans cette zone de potentiels très faibles (—1,0 V à + 2 V) [15] — [16]. En travaillant avec des solutions-tampons d'acide borique-ammoniaque dans la zone de pH neutre, van Rysselberghe et

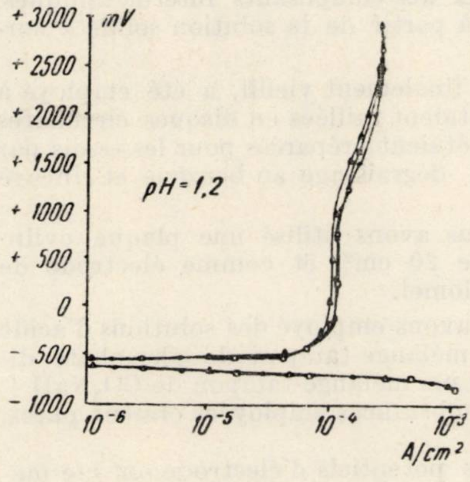


Fig. 5

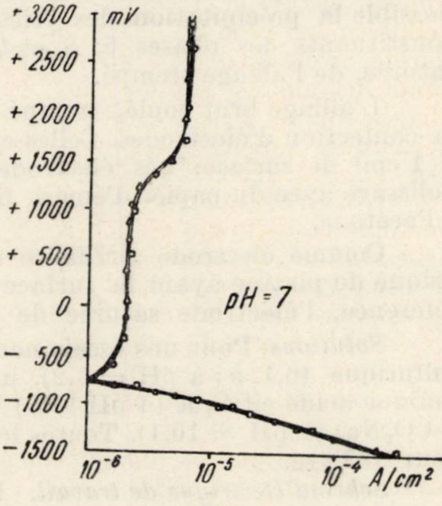


Fig. 6

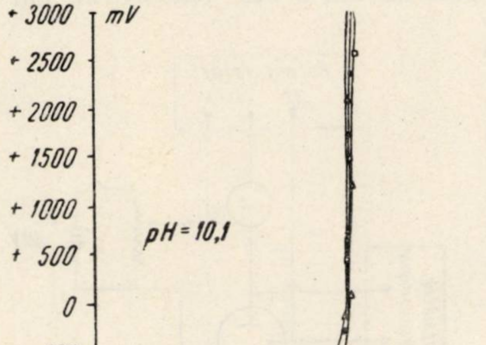


Fig. 7

ses collaborateurs [15] ont montré qu'il se dépose sur l'aluminium des pellicules compactes ; en travaillant dans une solution sulfurique, Petrocelli [16] arrive aussi à la conclusion que sur l'aluminium il se forme une pellicule compacte, dont l'épaisseur et les caractéristiques seraient déterminées par l'interaction électrochimique métal-électrolyte.

Afin de pousser nos connaissances concernant les caractéristiques de la pellicule mince, nous avons exécuté des déterminations dans la zone de potentiels située entre — 1,0 V et + 3,0 V, en nous servant du montage potentiostatique, ce qui nous a permis d'évaluer avec précision la cinétique du processus de dissolution de la pellicule passive. Les résultats sont portés dans les figures 5 à 7. En examinant les diagrammes, on peut constater que la vitesse des processus anodiques et cathodiques

est la même, ce qui permet d'affirmer que le traitement thermique et les modifications de structure qui l'accompagnent, n'affectent pas sensiblement la cinétique des processus électrodiques. Cette situation est valable pour toutes les valeurs de pH que nous avons essayées (pH = 1,2 ; pH = 7 ; pH = 10,1). Cet état de choses présente un intérêt, si l'on se rappelle le fait déjà connu, que pour ce type d'alliage le processus de vieillissement produit une notable amélioration des qualités mécaniques (dureté, résistance à la rupture, etc.). Le fait que la résistance à la corrosion des alliages soumis au vieillissement ne diffère pas de celle des alliages soumis à la trempe, fait prévaloir les alliages vieillis, à qualités mécaniques supérieures, pour leur emploi comme matériaux de construction dans les installations industrielles.

L'examen de la forme des courbes tension-courant des processus anodique et cathodique montre clairement que la cinétique du processus est contrôlée par le processus anodique (celui qui a lieu avec la plus faible vitesse). Par conséquent, l'examen des courbes anodiques de passivité est essentiel pour la description du processus.

Tant dans un milieu acide que dans un milieu neutre ou alcalin, on remarque une allure caractéristique des courbes anodiques de polarisation. Celles-ci se composent de deux portions : une portion $A-B$, dans laquelle la variation du potentiel est fonction linéaire du courant anodique appliqué et répond à la relation de Tafel concernant la dissolution anodique du métal :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha E}{RT}\,\eta\right), \tag{1}$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F}\log i_0 + \frac{RT}{\alpha F}\log i \text{ ou } \eta = a + b\log i; \tag{2}$$

vient ensuite une portion $B-C$ où le courant se maintient à une valeur limite constante, indépendante de la variation du potentiel de l'électrode. Cette dernière portion correspond à l'état de passivité due au recouvrement de la surface de l'électrode avec une couche d'oxyde sous l'action du courant limite. La portion $B-C$ de la courbe correspond à l'état stationnaire du processus, dans lequel la vitesse de formation de la couche passive est égale à sa vitesse de dissolution.

Des courbes semblables ont été également tracées par R. C. Tischer et H. Gerischer [17], pour l'argent dans une solution d'acide acétique et dans une solution de 11 m NH_3 + 1 m $(NH_4)_2SO_4$. Ce type de courbe est caractéristique pour les couches passives poreuses, dont la vitesse de dissolution est assez grande. Dans notre cas, à l'état stationnaire, la vitesse de dissolution de la couche (I_d) est de 130 μ A/cm² pour le milieu acide (pH = 1,2) et de 100 μ A/cm² pour le milieu alcalin (pH = 10). Ce n'est qu'en milieu neutre que la vitesse de dissolution est réduite : I_d = = 2,5 μ A/cm². Nous sommes ainsi amenés à la conclusion que les dépôts formés avec des potentiels réduits, en milieu acide ou alcalin, sont assez faiblement solubles. Ceci est encore plus évident si l'on compare les vi-

tesses de dissolution des dépôts à celles des métaux typiquement passivisables (Fe, Cr), dont les valeurs sont de l'ordre de 0,01 à 7μ A/cm² [18]. Sur les alliages étudiés, la pellicule compacte et résistante à la corrosion se dépose seulement en milieu neutre ($I_a = 2,4\ \mu$ A/cm²).

La résistance à la corrosion de ces alliages, dans les différents milieux de contact, est semblable à celle de l'aluminium. Chatalov [19] a d'ailleurs montré que la vitesse de corrosion de l'aluminium est fonction du pH.

Cette manière de se comporter est liée à la solubilité, caractérisée plus haut, de la couche protectrice déposée sur la surface métallique.

Pour les électrodes sur lesquelles la présence de couches compactes de « barrière » est indubitable, les constantes de Tafel (b) ont une valeur très élevée $\left(b > 4\frac{RT}{F}\right)$ [20]. Les constantes de Tafel pour les alliages étudiés sont présentées dans le tableau suivant :

pH	b_{anodique} volt	$b_{\text{cathodique}}$ volt
1,2	0,05	0,05
7	0,10	0,05
10,1	0,80	0,35

On voit que seulement dans les solutions neutres (pH = 7) la constante $b > 4\frac{RT}{F}$.

En s'appuyant sur ces constatations, on aboutit à la conclusion que, pour les alliages que nous avons étudiés, la couche primaire de « barrière » ne possède une structure compacte que dans la zone du pH neutre (pH = 5 à 8). En milieu acide ou alcalin, le dépôt acquiert une structure relativement poreuse et se dissout, avec une vitesse constante, sur toute la portion de potentiel étudiée.

Manuscrit reçu à la rédaction le 15 novembre 1962

BIBLIOGRAPHIE

1. PETROV, Acta Physicochimica USSR, **6**, 505 (1937).
2. A. SCHRODER, Metall, **3**, III (1949).
3. G. PHRAGMEN, J. Inst. of Metals, **77**, 489 (1950).
4. H. J. AXON, J. Inst. of Metals, **81**, *209*, 449, 490 (1952–53).
5. H. K. HARDY, J. Inst. of Metals, **83**, 17 (1954–55).
6. I. L. W. COLLINS, J. Inst. of Metals, **86**, 328 (1957–1958).
7. I. G. MURGULESCU, O. RADOVICI, Comptes rendus du Congr. Intern. sur la Corrosion, à Londres. Butterworths, 1961, p. 302.

8. R. B. MASON, A. E. FOWLE, J. Electrochem. Soc., **101**, 53 (1954).
9. M. S. HUNTER, P. FOWLE, J. Electrochem. Soc., **101**, 481 (1954).
10. MASON, SLUNDER, Inst. Cong. Chem., **39**, 1602 (1947).
11. SPOONER, J. Electrochem. Soc., **102**, 156 (1955).
12. SETOH, MIRJOTA, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **17**, 189 (1932).
13. F. KELLER, M. S. HUNTER, A. L. ROBINSON, J. Electrochem. Soc., **100**, 411 (1953).
14. A. J. DEKKER, H. M. URPUHART, Canad. J. Research., **28**, 541 (1950).
15. H. A. JOHANSEN, G. B. ADAMS, P. VAN RYSSELBERGHE, J. Electrochem. Soc., **104**, 339 (1957).
16. I. V. PETROCELLI, J. Electrochem. Soc., **106**, 566 (1959).
17. R. C. TISCHER, H. GERISCHER, J. Electrochem., **62**, 50 (1958).
18. H. GERISCHER, Angew. Chemie, **70**, 285 (1958).
19. А. И. ШАТАЛОВ, ДАН СССР, **86**, 775 (1952).
20. R. E. MEYER, J. Electrochem. Soc., **107**, 847 (1960).

ON THE VIBRATION FREQUENCIES OF THE COORDINATED CARBONIC ANION

BY

V. E. SAHINI

CORRESPONDING MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

and M. DAMASCHIN

Physical Chemistry Department,
Chemical Research Institute of the Academy of the R. P. R.

The infrared spectrum of $[(NH_3)_5CoCO_3Co(NH_3)_5](SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ was studied, special attention being paid to the vibration of the CO_3 group. The assignement of the bands was made by comparison with the spectra of other simple and complex carbonates.

INTRODUCTION

The influence of the coordination upon the symmetry and the structure of the carbonic anion was studied by using the infrared spectra, in all coordination compounds this anion being attached (either as a monodentate or as a bidentate ligand) to a single central metal cation [1], [2], [3]. In view of a general investigation of the vibration of the CO_3 group in various coordination states, we have studied the infrared spectrum of a binuclear complex :

$$[(NH_3)_5CoCO_3Co(NH_3)_5] \cdot (SO_4)_2 \cdot 4H_2O \qquad (I)$$

in which the coordinated carbonic anion acts as a bridge between two cobalt cations.

For comparison we also listed the results concerning the infrared spectra of two other complexes:

$[Co(NH_3)_5CO_3]\,Cl$ (II) and $[Co(NH_3)_4CO_3]\,Cl$ (III)

in which $CO_3^=$ acts as a mono- and respectively bidentate ligand, as well as those of some simple carbonates: K_2CO_3, $BaCO_3$ and $CoCO_3$.

EXPERIMENTAL PART

The complexes were prepared by the methods of J. Kranig [4] [Anal: (I). Calcd. Co: 19.19%; Found 19.90%; (II) Calcd. Co: 22.19%; Found 23.30%; (III) Calcd. Co: 26.49%; Found 26.20%.

The simple carbonates were Chemapol p.a. used without further purification.

The infrared spectra were obtained by means of a UR-10 (Jena) spectrophotometer, the potassium bromide disk technique being applied.

The experimental results are listed in table 1.

Table 1

I	II	III	K_2CO_3	$BaCO_3$	$CoCO_3$
615 m	680 w	675 w	700 w	700 w	745 w
675 w	740 w	770 w	885 m	875 m	870 m
760 w	850 m	840 m	1 445 s	1 450 s	1 450 s
830 m	880 m	860 m			
850 m	1 065 w	1 030 w			
975 w	1 272 sh	1 270 sh			
1 030 sh	1 286 sh	1 285 s			
1 100 s	1 310 s	1 610 s			
1 340 s	1 360 s	3 240 s			
1 480 s	1 490 s				
1 630 s	1 645 s				
3 220 s	3 250 s				

RESULTS AND DISCUSSION

Of all the complexes studied, only the spectrum of (I) included some frequencies due to the anion; thus the bands present at 615 cm^{-1}, 975 cm^{-1} and 1100 cm^{-1} (broad) are respectively due to ν_4, ν_1 and ν_3 vibrations of $SO_4^=$.

All these complexes contain NH_3 ligands, of which:

— the rocking vibration (ν_2 after [5]) appears in our spectra at 850 cm^{-1} in (I) and (II), and 860 cm^{-1} in (III);

— the symmetric deformation vibration appears at 1310 cm^{-1} in (II) and 1285 cm^{-1} in (III). As far as this vibration is concerned in (I), it is overlapped with the broad and strong band 1340 cm^{-1} due to the CO_3 group;

— degenerate deformation vibration (ν_4 after [5]) arises at 1630 cm^{-1} in the spectrum of (I), at 1645 cm^{-1} in (II) and is overlapped by the broad band 1610 cm^{-1} assigned to the CO_3 group, in the spectrum of (III);

— stretching vibration (ν_1) is responsible for the bands appearing in the spectra of (I), (II) and (III) at 3220, 3250 and 3240 cm^{-1} respectively.

The free carbonic anion, belonging to point group D_{3h}, has $\Gamma_{vibr} = A_1' + A_2'' + 2E'$, while, as a ligand, it belongs in any case to point group C_{2v} having $\Gamma_{vibr} = 3A_1 + B_1 + 2B_2$ (see table 2 for correlation and activity in Raman and infrared spectra) [5].

Table 2

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	A_1' (R)	A_2'' (IR)	E' (R, IR)	E' (R, IR)
C_{2v}	A_1 (R, IR)	B_1 (R, IR)	A_1 (R, IR)+B_2 (R, IR)	A_1 (R, IR)+B_2 (R, IR)

From the table of the experimental results, we selected in table 3 the frequencies due to the vibrations of the CO_3 group and also their assignement in terms of the vibration of the free anion :

Table 3

ν cm^{-1}	I	II	III	K_2CO_3	$BaCO_3$	$CoCO_3$
ν_4	675	680	675	700	700	745
	760	740	770			
ν_2	830	880	840	885	875	870
ν_1	1 030	1 065	1 030			
ν_3	1 340	1 360	1 270			
	1 480	1 490	1 610	1 445	1 450	1 450

The infrared spectrum of (I) reveals, as a result of the symmetry change $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$, the frequency $\nu_1 = 1030$ cm^{-1} as a shoulder, slightly overlapped by the strong band $\nu_3 = 1100$ cm^{-1} of SO_4^{2-}. From the Raman spectrum of free $CO_3^{=}$, $\nu_1 = 1065$ cm^{-1}.

The frequency $\nu_2 = 830$ cm^{-1} — a broad band of (I), brings out nearly the same shift when comparing it to the values 870 — 885 cm^{-1} obtained in infrared in the case of simple metallic carbonates.

The two double degenerate vibrations, $\nu_3 = 1450$ and $\nu_4 = 680$ cm^{-1} in the free $CO_3^{=}$, are both split, respectively in 1340 cm^{-1}, 1480 cm^{-1} and 675 cm^{-1}, 760 cm^{-1}.

The differences in the spectra of the CO_3 group when it is coordinated as a monodentate or as a bidentate ligand to a single metal cation, formed the object of some previously published papers [1], [3] and

will no longer be considered in this paper. On comparing the obtained values of the vibrations of the CO_3 group, it is noteworthy that the frequencies ν_1, ν_2 and ν_4 of (I) are quite similar to the corresponding values of (III), while for ν_3 the results are different, the frequencies of (I) being closer to those of (II).

It is interesting too that the splittings of the degenerate vibrations ν_3 and ν_4 show the same regularities, namely that for ν_3, $\Delta\nu_3 = 140$ cm^{-1} of (I) is closer to the value of (II) ($\Delta\nu_3 = 130\ cm^{-1}$), than to the value of (III) ($\Delta\nu_3 = 340\ cm^{-1}$). For the vibration ν_4 result is the reverse, $\Delta\nu_4 = 85\ cm^{-1}$ for (I) being closer to $\Delta\nu_4 = 95\ cm^{-1}$ in (III), than to the value $\Delta\nu_4 = 60\ cm^{-1}$ in (II). This can be explained if we consider the electrostatic field of the metal cation (s) and if we look for the manner of perturbation of the normal vibrations of the ligands. Using a formalism described elsewhere [6], [7], this perturbation results to be quite similar for the normal vibrations ν_1, ν_2 and ν_4 in the cases of (I) and (III), and for ν_3 in the cases of (I) and (II), and is well proved by the experimental results [6], [7].

A more detailed theoretical treatment will be published later.

Received June 7th 1963

REFERENCES

1. E. P. BERTIN, R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, C. CURRAN, J. V. QUAGLIANO, J. Amer. Chem. Soc., **15**, 3818 (1959).
2. M. DROUIN, J. P. MATHIU, H. POULET, J. Chim. Phys., **58**, 322 (1961).
3. K. NAKAMOTO, J. FUJITA, S. TANAKA, M. KABAYASHI, J. Amer. Chem. Soc., **18**, 4907 (1957).
4. J. KRANIG, Ann. Chim., **11**, 44, **1**, 87 (1929).
5. G. HERTZBERG, *Infrared and Raman Spectra*, New York, 1947.
6. I. G. MURGULESCU, V. E. SAHINI, Rev. Univ. des Mines, **9**, 464 (1959).
7. V. E. SAHINI, Anal. Univ. Buc., **30**, 49 (1961).

SULFUR CELL WINDOWS FOR INFRARED SPECTRA OF AQUEOUS SOLUTIONS

BY

A. T. BALABAN

CORRESPONDING MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

and ILEANA STĂNOIU

Institute for Atomic Physics

BUCHAREST

Octahedric sulfur crystals grown from solutions in carbon disulfide can be polished to give windows for IR cells to be used with aqueous solutions in the range 1000 — 5000 cm^{-1}.

We found that sulfur, which may be conveniently grown as large transparent octahedric crystals from solutions in carbon disulfide, is a suitable material for cell windows that may be used to study the IR spectra of aqueous solutions.

Saturated solutions (600 ml) of ground sulfur rods in carbon disulfide were filtered into 1 l-large-neck Erlenmeyer flasks containing 50 ml of filtered carbon disulfide, then a pea-sized well-formed sulfur crystal was gently introduced into the flask which was stoppered with cotton wool. The solvent was allowed to evaporate slowly in a hood at room temperature. After four to eight days the crystals ($6 \times 6 \times 2$ cm) were freed from the remaining solution and kept at room temperature for 48 hours then cut and polished to yield plates of 1, 2, or 3 mm thickness. These were then paired according to their degree of transparency, and dismountable cells were assembled by means of tinfoil of standard thickness. Figure 1 shows the IR spectrum of a sulfur plate 2 mm thick. In the range 1000—5000 cm^{-1} only two bands appear at 1310 and 1520 cm^{-1}. The plates are transparent up to 22 000 cm^{-1}, therefore they may be used to cover the range 0.45—10 μ.

By using windows with 1 or 2 mm thickness and working with two cells for solution and reference solvent one can scan the whole range 1000 – 5000 cm^{-1} with aqueous solutions. The windows have a satis-

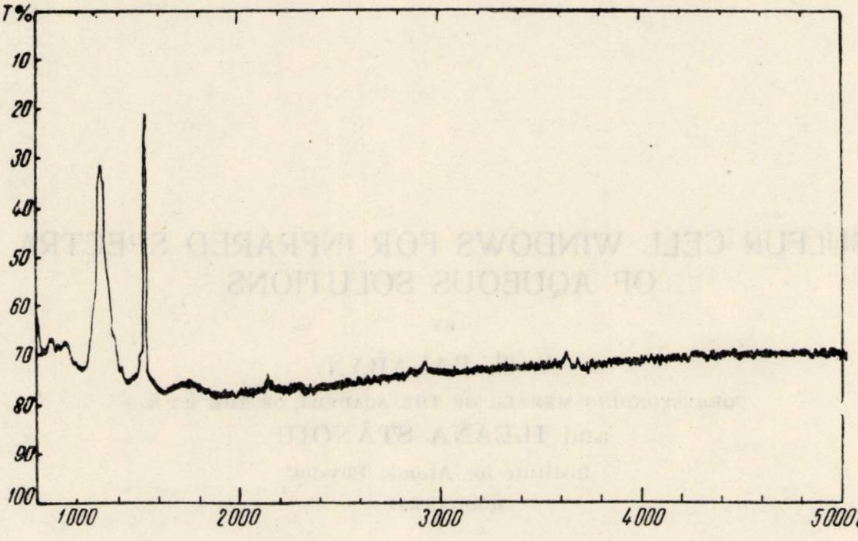


Fig. 1. — Transmittance of sulfur window (2 mm thickness) grown from carbon disulfide.

factory mechanical strength and are unaffected by prolonged contact with water or water-soluble compounds with the exception of alkali, sulfides, sulfites and cyanides.

Taking into account that as yet no wholly satisfactory material for water-resistant cell windows was found [1], we consider that for aqueuos solutions of compounds of biological interest or for isotopic analyses of water [2], where the 1000 – 1500 cm^{-1} range is sufficient, sulfur monocrystals provide easily accesible and convenient cell windows for the IR spectroscopy of aqueous solutions.

Infrared spectra were recorded with an automatic UR – 10 Jena spectrophotometer. The assistance of C. N. Rențea in recording the IR spectra and of C. Bucătaru in the optical polishing of the plates is gratefully acknowledged.

Received March 30, 1963

REFERENCES

1. R. A. SMITH, F. E. JONES, R. P. CHASMAR, *The Detection and Measurement of Infra-Red Radiation*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
2. R. N. JONES, M. A. MCKENZIE, Talanta, 3, 356 (1960) ; 7, 124 (1960).

SIMPLE MO TREATMENT OF ELECTRONIC SPECTRA OF FIVE-MEMBERED AROMATIC HETEROCYCLES*)

BY

ZENO SIMON

and ALEXANDRU T. BALABAN,

CORRESPONDING MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

Institute of Atomic Physics and Institute of Physical Chemistry of the Academy of the R.P.R. BUCHAREST

A simple MO calculation of the longest wavelength band in the absorption spectra of furan, oxazole and oxadiazole and their mono- and diphenyl-substituted derivatives is given. Satisfactory agreement with experimental data is obtained. This treatment accounts for the hypsochromic effect of increasing aromaticity constant in scintillators.

INTRODUCTION

Scintillators are substances which convert high-energy radiation into light quanta that are detected and strongly amplified by photomultipliers. For utilization as scintillator, a substance must fulfil the "selection conditions" of being highly stable and fluorescent. The best qualified organic compounds for this purpose are aromatic hydrocarbons such as anthracene and the polyphenyls.

The conditions that must be met by an optimum scintillator are: good solubility in the usual scintillation solvent (toluene, xylene, polystyrene, or polyvinyltoluene) and good matching between the wavelength of emitted photons and the photocathode of the photomultiplier. The usual caesium photocathode has maximum sensitivity for 400—450 mμ wavelength photons.

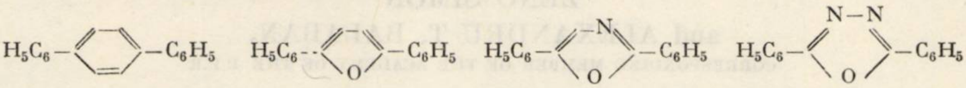
In the *p*-polyphenyl series, with increasing number of phenyl groups, the solubility decreases and the average wavelength of fluores-

*) Rumanian version in Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R., **11**, 53 (1963).

cence quanta increases, reaching the range 400 — 450 mμ for quinquiphenyl, which is practically insoluble. Therefore a compromise between these two antagonistic conditions is adopted with *p*-terphenyl which is one of the most generally used scintillators.

It is noteworthy that terphenyl represents also the compromise between two other antagonistic conditions (low volatility and low melting point) imposed to a second group of organic compounds highly important for the nuclear science, namely moderating and cooling agents for nuclear reactors. The "selection conditions" are in this case high thermal and radiolytic stability, high hydrogen content, and absence of nuclides with significant cross-section for neutron absorption.

Hayes and co-workers reported a few years ago that some heterocyclic compounds derived from *p*-terphenyl (I) through replacement of the central phenylene ring by a furan (II), oxazole (III) or oxadiazole (IV) nucleus have better scintillation characteristics, i.e. greater solubility and higher wavelength of emitted photons, than *p*-terphenyl. Nowadays 2,5-diaryloxazoles and 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles represent important and widely used scintillators.



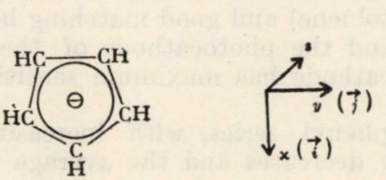
I II III IV

It is known that the furan ring behaves chemically and spectroscopically very much like a bridged diene [1], because the unshared electrons of the highly electronegative oxygen heteroatom take little part in the conjugation of the aromatic sextet. By increasing the aromaticity constant of the central heterocyclic ring [2] the participation of these electrons is increased. It can be noticed that the aromaticity constant for the central ring is negative for II and positive for IV, but for III is almost zero (for I it is rigorously zero), therefore 2,5-diaryloxazoles are expected to present the most pronounced chemical similarity with *p*-terphenyl.

The scope of the present paper is to study by a simple molecular orbital treatment the electronic absorption spectra of I—IV and related systems and to compare the results with available experimental data.

RESULTS AND DISCUSSION

Cyclopentadienyl. The basic carbocyclic ring is the cyclopentadienide anion (V).



V

The following molecular orbitals are obtained by the standard molecular orbital procedure [3] for this system, taking into account that its symmetry is D_{5h}:

$$\varepsilon_0 = \alpha + 2.000\,\beta \} a_1'' \quad \Phi_0 = 1/\sqrt{5}\,[\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5]$$

$$\left.\begin{array}{l}\varepsilon_1 = \alpha + 0.618\,\beta \\ \varepsilon_{\bar 1} = \alpha + 0.618\,\beta\end{array}\right\} e_1'' \quad \begin{array}{l}\Phi_1 = 1/\sqrt{10}\,[2\varphi_1 + 0.618\,(\varphi_2 + \varphi_5) - 1.618\,(\varphi_3 + \varphi_4)] \\ \Phi_{\bar 1} = 1/\sqrt{7.23}\,[1.618\,(\varphi_2 - \varphi_5) + \varphi_3 - \varphi_4]\end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l}\varepsilon_2 = \alpha - 1.618\,\beta \\ \varepsilon_{\bar 2} = \alpha - 1.618\,\beta\end{array}\right\} e_2'' \quad \begin{array}{l}\Phi_2 = 1/\sqrt{10}\,[2\,\varphi_1 - 1.618\,(\varphi_2 + \varphi_5) + 0.618\,(\varphi_3 + \varphi_4)] \\ \Phi_{\bar 2} = 1/\sqrt{7.23}\,[\varphi_2 - \varphi_5 - 1.618\,(\varphi_3 - \varphi_4)].\end{array}$$

The highest wavelength absorption bands will be associated with electronic transitions from Φ_1, $\Phi_{\bar 1}$ to Φ_2, $\Phi_{\bar 2}$, giving rise to excited states of symmetry $a_1''^2.\ e_1''^3.\ e_2'' = {}^{1,3}E_1' + {}^{1,3}E_2'$, i. e. two singlet and two triplet states.

The transition moments corresponding to transitions from the fundamental state ${}^1A_1'$ to states associated with transitions $1 \to 2$, $\bar 1 \to \bar 2$, $1 \to \bar 2$, and $\bar 1 \to 2$ are:

$$\chi_{12} = 0.5\,\vec{i} \qquad \chi_{1\bar 2} = 0.5\,\vec{j}$$

$$\chi_{\bar 1\bar 2} = 0.5\,\vec{i} \qquad \chi_{\bar 12} = -\,0.5\,\vec{j}.$$

The stationary states corresponding to various symmetry classes are:
— allowed transitions, x and y polarized, corresponding to class E_1'

$$1/\sqrt{2}\ \ (\chi_{12} + \chi_{\bar 1\bar 2}) \text{ and } 1/\sqrt{2}\ \ (\chi_{1\bar 2} - \chi_{\bar 12})$$

— forbidden transitions corresponding to class E_2'

$$1/\sqrt{2}\ (\chi_{12} - \chi_{\bar 1\bar 2}) \text{ and } 1/\sqrt{2}\ \ (\chi_{1\bar 2} + \chi_{\bar 12}).$$

Energy differences will appear as a result of configurational interactions between the electronic configurations χ_{12} and $\chi_{\bar 1\bar 2}$, respectively $\chi_{\bar 12}$ and $\chi_{1\bar 2}$. On calculating these interactions by a method of Pople [4] and Pariser and Parr [5] one obtains:

For interactions between singlet configurations:

$$\langle \chi_{12} | H | \chi_{\bar 1\bar 2} \rangle = 2 \int \Phi_{\bar 1}\,(1)\,\Phi_{\bar 2}\,(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\Phi_1\,(2)\,\Phi_2\,(2) -$$

$$- \int \Phi_1(1)\,\Phi_{\bar 1}\,(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\Phi_2(2)\,\Phi_{\bar 2}\,(2) = 0.45\,(R_{12}^{-1} - R_{13}^{-1})$$

$$\langle \chi_{\bar 12} | H | \chi_{1\bar 2} \rangle = 2 \int \Phi_{\bar 1}\,(1)\,\Phi_2\,(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\Phi_1\,(2)\,\Phi_{\bar 2}\,(2) -$$

$$- \int \Phi_{\bar 1}\,(1)\,\Phi_1\,(1)\frac{1}{r_{12}}\,\Phi_{\bar 2}\,(2)\,\Phi_2\,(2) = -\,0.45\,(R_{12}^{-1} - R_{13}^{-1})$$

$$\langle \chi_{12} | H | \chi_{12} \rangle = -\,\langle \chi_{\bar 12} | H | \chi_{\bar 12} \rangle \cong +\,0.7 \text{ eV}.$$

For interactions between triplet configurations :

$$\langle \chi_{12} | H | \chi_{\bar{1}\bar{2}} \rangle = \langle \chi_{\bar{1}2} | H | \chi_{1\bar{2}} \rangle = -\int \Phi_1 (1) \Phi_{\bar{1}} (1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_2 (2) \Phi_{\bar{2}} (2) = 0.0 \text{ eV}.$$

It results thus that, as in benzene, the lowest singlet excited state is $^1E_2'$ corresponding to a forbidden transition, followed by an allowed transition $^1E_1'$ about 1.4 eV higher. In benzene with transition energy 2.000 β, the average of transitions $^1B_{2u} + ^1B_{1u} + ^1E_u$ lies at 50 500 cm^{-1}. In (V), the average of the $^1E_2' + ^1E_1'$ transitions will be at a somewhat higher energy, namely

$$(2.236/2.000)\ 50\,500 \text{ cm}^{-1} = 56\,500 \text{ cm}^{-1}$$

The difference between the average energy of singlets and triplets is [4], [5] :

$$E\text{ (singlet)} - E\text{ (triplet)} = 2 K_{\bar{1}\bar{2}} = \int \Phi_{\bar{1}} (1) \Phi_{\bar{2}} (1) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{\bar{1}} (2) \Phi_{\bar{2}} (2) \cong 1.0 \text{ eV}.$$

Therefore the electronic spectrum of the cyclopentadienide anion (V) is expected to be similar with the benzene spectrum, but hipsochromically shifted (1 eV corresponds to 8000 cm^{-1}) : $E\ (^3E_1') = E\ (^3E_2') = 48\,500$ cm^{-1} (vanishingly small triplet band at ca. 206 mu);

$E\ (^1E_2') = 50\,900$ cm^{-1} (weak band at ca. 197 mμ);
$E\ (^1E_1') = 62\,100$ cm^{-1} (strong band at ca. 161 mμ). *)

Furan, oxadiazole and oxazole. For the unsubstituted ring systems furan, oxazole and oxadiazole, molecular orbitals are calculated after standard methods without overlap with parameters recommended by Streitwieser [3] :

$$\alpha_O = \alpha + 2\beta \qquad \beta_{C-O} = \beta_{C-N} = \beta_{N-N} = 0.8\,\beta$$
$$\alpha_N = \alpha + 0.5\,\beta \qquad \beta_{C=C} = \beta_{C-C} = \beta_{C=N} = 1.0\,\beta$$

The following results are obtained :

Furan (C_{2v}) :

$$\left.\begin{array}{l}\varepsilon_0 = \alpha + 2.635\,\beta \\ \varepsilon_1 = \alpha + 1.312\,\beta\end{array}\right\} b_2 \quad \begin{array}{l}\Phi_0 = 0.835\,\varphi_1 + 0.332\,(\varphi_2 + \varphi_5) + 0.203\,(\varphi_3 + \varphi_4) \\ \Phi_1 = 0.440\,\varphi_1 - 0.189\,(\varphi_2 + \varphi_5) + 0.606\,(\varphi_3 + \varphi_4)\end{array}$$

$$\varepsilon_{\bar{1}} = \alpha + 0.618\,\beta \,\}\, a_2 \quad \Phi_{\bar{1}} = 0.601\,(\varphi_2 - \varphi_5) + 0.372\,(\varphi_3 - \varphi_4)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - 0.947\,\beta \,\}\, b_2 \quad \Phi_2 = 0.327\,\varphi_1 - 0.603\,(\varphi_2 + \varphi_5) + 0.310\,(\varphi_3 + \varphi_4)$$

$$\varepsilon_{\bar{2}} = \alpha - 1.618\,\beta \,\}\, a_2 \quad \Phi_{\bar{2}} = 0.372\,(\varphi_2 - \varphi_5) - 0.601\,(\varphi_3 - \varphi_4)$$

*) These results agree qualitatively with those of the more elaborate calculations of N. BOUMAN, J. Chem. Phys., **35**, 1661 (1961).

1,3,4-Oxadiazole (C_{2v}) :

$$\left.\begin{array}{l}\varepsilon_0 = \alpha + 2.665\,\beta \\ \varepsilon_1 = \alpha + 1.531\,\beta\end{array}\right\} b_2 \quad \begin{array}{l}\Phi_0 = 0.806\,\varphi_1 + 0.335\,(\varphi_2 + \varphi_5) + 0.246\,(\varphi_3 + \varphi_4) \\ \Phi_1 = 0.478\,\varphi_1 - 0.140\,(\varphi_2 + \varphi_5) - 0.606\,(\varphi_3 + \varphi_4)\end{array}$$

$$\varepsilon_{\bar{1}} = \alpha + 0.861\,\beta \} a_2 \quad \Phi_{\bar{1}} = 0.540\,(\varphi_2 - \varphi_5) + 0.464\,(\varphi_3 - \varphi_4)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - 0.896\,\beta \} b_2 \quad \Phi_2 = 0.338\,\varphi_1 - 0.611\,(\varphi_2 + \varphi_5) + 0.278\,(\varphi_3 + \varphi_4)$$

$$\varepsilon_{\bar{2}} = \alpha - 1.161\,\beta \} a_2 \quad \Phi_{\bar{2}} = 0.464\,(\varphi_2 - \varphi_5) - 0.540\,(\varphi_3 - \varphi_4)$$

Oxazole (C_1) :

$$\varepsilon_0 = \alpha + 2.638\,\beta \quad \Phi_0 = 0.828\varphi_1 + 0.399\,\varphi_2 + 0.230\,\varphi_3 + 0.192\,\varphi_4 + 0.324\varphi_5$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1.391\,\beta \quad \Phi_1 = -0.458\,\varphi_1 + 0.268\,\varphi_2 + 0.736\,\varphi_3 + 0.406\,\varphi_4 + 0.087\varphi_5$$

$$\varepsilon_{\bar{1}} = \alpha + 0.736\,\beta \quad \Phi_{\bar{1}} = 0.089\,\varphi_1 + 0.492\,\varphi_2 + 0.289\,\varphi_3 - 0.528\,\varphi_4 - 0.620\,\varphi_5$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - 0.925\,\beta \quad \Phi_2 = -0.325\,\varphi_1 + 0.697\,\varphi_2 - 0.387\,\varphi_3 - 0.182\,\varphi_4 + 0.474\,\varphi_5$$

$$\varepsilon_{\bar{2}} = \alpha - 1.340\,\beta \quad \Phi_{\bar{2}} = 0.043\,\varphi_1 + 0.332\,\varphi_2 - 0.475\,\varphi_3 + 0.674\,\varphi_4 - 0.460\,\varphi_5$$

Molecular orbitals are designated by the same symbols as in cyclopentadienyl (V), in order to evidence the relationships, as well as the perturbations introduced by the heteroatoms. For the energy of unshared orbitals of nitrogen the value :

$$\alpha_{N,n} = \alpha + 1.05\,\beta$$

was proposed [6], and oxygen is even more electronegative. Therefore $n \rightarrow \pi^*$ transitions are expected not to be visible in the spectra, because of the stronger $\pi \rightarrow \pi^*$ bands.

Mono- and diphenyl-substituted compounds. For the phenyl-substituted compounds like I—IV we consider only the interaction between the lowest unoccupied orbital Φ_2 and the highest occupied orbital $\Phi_{\bar{1}}$, of the central ring and of the phenyl group or groups. In the case of diphenyl-substituted compounds, noting by $^+$ and $^-$ the two phenyl groups, the following results are obtained :

$$\varepsilon_1^+ = \alpha + \beta \} b_2 \qquad \Phi_1^+ = 1/\sqrt{2}\,[1/\sqrt{12}\,(2\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots) + 1/\sqrt{12}\,(2\varphi_1' + \varphi_2' + \ldots)]$$

$$\varepsilon_1^- = \alpha + \beta \} a_2 \qquad \Phi_1^- = 1/\sqrt{2}\,[1/\sqrt{12}\,(2\varphi_1 + \varphi_2 + \ldots) - 1/\sqrt{12}\,(2\varphi_1' + \varphi_2' + \ldots)]$$

$$\varepsilon_2^+ = \alpha - \beta \} b_2 \qquad \Phi_2^+ = 1/\sqrt{2}\,[1/\sqrt{12}\,(2\varphi_1 - \varphi_2 - \ldots) + 1/\sqrt{12}\,(2\varphi_1' - \varphi_2' - \ldots)]$$

$$\varepsilon_2^- = \alpha - \beta \} a_2 \qquad \Phi_2^- = 1/\sqrt{2}\,[1/\sqrt{12}\,(2\varphi_1 - \varphi_2 - \ldots) - 1/\sqrt{12}\,(2\varphi_1' - \varphi_2' - \ldots)]$$

(obviously, in the case of monophenyl derivatives only two phenyl orbitals will be involved). These molecular orbitals are allowed to interact with the $\Phi_{\bar{1}}$ and Φ_2 molecular orbitals of the central ring. In the case of phenyl-substituted cyclopentadienyls all four orbitals, which are degenerate in pairs, were considered. For compounds with C_{2v} symmetry the 6- or 8-order secular equations may be reduced to two 3 -or 4-order equations.

Table 1

Comparison of predicted and observed spectra ($\beta = 30\,000\ cm^{-1}$)

No.	Compound	Theoretical					Experimental			
		$\frac{\alpha - \varepsilon_-}{\beta}$	$\frac{\varepsilon_+ - \alpha}{\beta}$	$\frac{\varepsilon_+ - \varepsilon_-}{\beta}$	$\tilde{\nu}_{theor}$ cm^{-1}	λ_{theor} mμ	Solvent	$\tilde{\nu}_{exp}$ cm^{-1}	λ_{exp} mμ	Ref.
1	p-Terphenyl (I)	0.630	0.630	1.260	37 800	265	C_8H_{18}	36 200	276	7,8
2	Phenylcyclopentadienide	.906	.470	1.376	41 200	243				
3	1,3-Diphenylcyclopentadienide	.818	.398	1.216	36 400	274				
4	Furan	.947	.618	1.565	47 000	212	vap	48 700	205	9,10
5	2-Phenylfuran	.692	.484	1.176	35 300	284				
6	3-Phenylfuran	.819	.549	1.368	41 000	244				
7	2,5-Diphenylfuran (II)	.567	.415	0.982	29 500	339	EtOH	30 850	324	11,12,13
8	Oxazole	.925	.736	1.661	49 900	200	MeOH	48 700	205	14
9	2-Phenyloxazole	.625	.604	1.229	36 800	272				
10	4-Phenyloxazole	.756	.638	1.394	41 800	239	MeOH	40 800	245	14
11	5-Phenyloxazole	.739	.550	1.289	38 700	258	MeOH	37 700	265	14
12	2,5-Diphenyloxazole (III)	.503	.499	1.002	30 000	333	C_6H_{12}	31 300	320	15,16
13	Isoxazole	.750	.814	1.564	46 900	214				
14	5-Phenylisoxazole	.568	.621	1.189	35 700	280				
15	1,3,4-Oxadiazole	.896	.861	1.757	52 600	190				
16	2-Phenyl-1,3,4-oxadiazole	.643	.667	1.310	39 300	254				
17	2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazole (IV)	.564	.583	1.147	34 400	290	EtOH	35 700	280	7,17
18	1,2,3-Oxadiazole	.667	.846	1.513	45 500	220				
19	5-Phenyl-1,2,3-oxadiazole	.520	.697	1.217	36 500	274				
20	1,2,4-Oxadiazole	.735	.907	1.642	49 400	202				
21	5-Phenyl-1,2,4-oxadiazole	.547	.723	1.270	38 100	262				

Configurational interactions are probably of small importance for the compounds from table 1, because the energies of molecular orbitals under $\Phi_{\bar{1}}$ and above Φ_2 are appreciably remote from $\varepsilon_{\bar{1}}$ and ε_2. The same is true for *p*-terphenyl since for symmetry reasons only the Φ_1

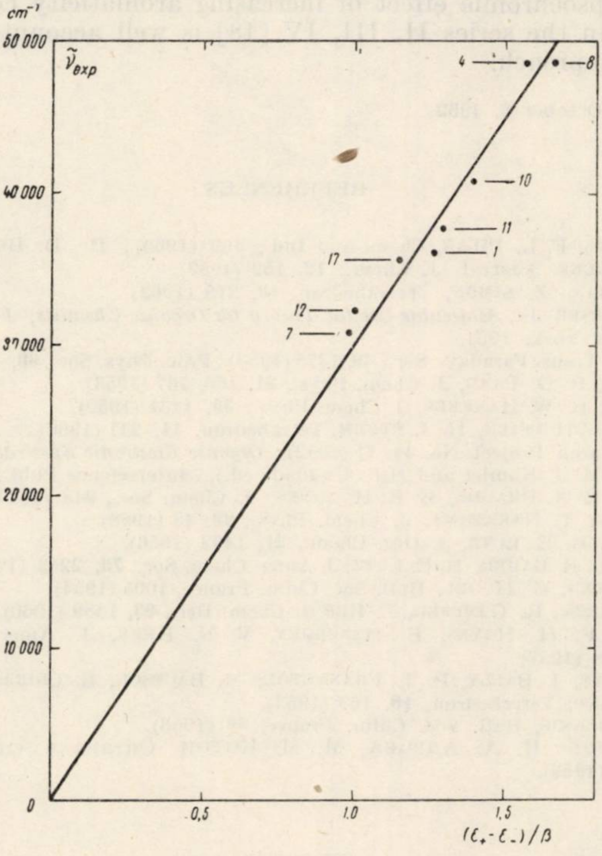


Fig. 1. — Comparison between observed spectra and theoretical data (numbers correspond to compounds from Table 1).

and Φ_2 orbitals of the central ring, but not $\Phi_{\bar{1}}$ and $\Phi_{\bar{2}}$ which are degenerate with them, are interacting with the side phenyl rings. An exception is the diphenylcyclopentadienide anion, as shown previously.

Table 1 includes calculated values of ε_- and ε_+ and of the energy difference $\varepsilon_+ - \varepsilon_-$, for the systems I—V and their isomers, and for several phenyl and diphenyl derivatives. In cases when experimental data were available they were included in the table. A plot of $\tilde{\nu}_{exp}$ against $(\varepsilon_+ - \varepsilon_-)/\beta$ gives a straight line passing through the origin (fig. 1). The slope of this line corresponds to a value $\beta = 30\ 000\ cm^{-1}$ in these

ring systems; this value it to be compared with the value 25 250 cm^{-1} obtained for β in benzene (2β=50 500 cm^{-1}). Using this value β=30 000, the predicted values $\tilde{\nu}_{theor}$ and λ_{theor} are computed for all systems included in the table.

The hypsochromic effect of increasing aromaticity constant of the central ring in the series II, III, IV [18] is well accounted for by this simple MO approach.

Received October 8, 1962

REFERENCES

1. J., R. MORRIS, F. L. PILAR, Chem. and Ind., 469 (1960); R. D. BROWN. B. A. W. COLLER. Austral. J. Chem., **12**, 152 (1952).
2. A. T. BALABAN, Z. SIMON, Tetrahedron, **18**, 315 (1962).
3. A. STREITWIESER Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley and Sons, New York, 1961.
4. J. A. POPLE, Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953); Proc. Phys. Soc., **68**, 81 (1955).
5. R. PARISER, R. G. PARR, J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
6. L. GOODMAN, R. W. HARRELL, J. Chem. Phys., **30**, 1131 (1959).
7. J. SAUER, R. HUISGEN, H. J. STURM, Tetrahedron, **11**, 241 (1960).
8. A. P. I. Research Project No. 44, II (1952); *Organic Electronic Spectral Data*, vols. I and II (M. J. Kamlet and H.E. Ungnade ed.), Interscience Publ., New York, 1960.
9. K. BOWDEN, E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES, J. Chem. Soc., 948 (1946).
10. K. WATANABE, T. NAKAYAMA, J. Chem. Phys., **29**, 48 (1958).
11. C.-K. DIEN, R. E. LUTZ, J. Org. Chem., **21**, 1492 (1956).
12. S. M. KING, C. R. BAUER, R. E. LUTZ, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 2253 (1951).
13. P. BAUMGARTEN, G. HUGEL, Bull. Soc. Chim. France, 1005 (1954).
14. H. BREDERECK, R. GOMPPER, F. REICH, Chem. Ber., **93**, 1389 (1960).
15. D. G. OTT, F. H. HAYES, E. HANSBURY, V. N. KERR, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5448 (1957).
16. A. T. BALABAN, I. BALLY, P. T. FRANGOPOL, M. BĂCESCU, E. CIORĂNESCU, L. BÎRLĂDEANU, Tetrahedron, **19**, 169 (1963).
17. P. GRAMMATICAKIS, Bull. Soc. Chim. France, 86 (1953).
18. Ю. Н. ПАНОВ, Н. А. АДРОВА, М. М. КОТОН, Оптика и спектроскопия, **7**, 29 (1959).

DER VOREXPONENTIELLE FAKTOR FÜR DIE THERMISCHE ZERSETZUNG DER DIAZOVERBINDUNGEN

VON

Z. SIMON

Institut für chemische Forschung, Abteilung Physikalische Chemie, Akademie der RVR, BUKAREST

Die kleinen Werte ($\sim 10^{11}$ sec^{-1}) der vorexponentiellen Faktoren der thermischen monomolekularen Zersetzungen der Diazoderivate werden dadurch erklärt, daß ein Übergang von dem Singulett- zu dem Triplettzustand während der Reaktion stattfindet.

Die thermischen monomolekularen Zersetzungen der meisten Diazoniumsalze besitzen einen großen vorexponentiellen Faktor ($A \simeq 3.10^{15}$ sec^{-1}) [1]. Diese Tatsache wurde dadurch erklärt, daß in dem aktiven Zustand die Diazogruppe freie Drehungen durchführen kann, welche im normalen Diazoniumkation durch Konjugation gehemmt sind (nicht aber im Äthylazetat-diazoniumkation, welcher einen normalen vorexponentiellen Faktor $A = 5.10^{12}$sec^{-1} aufweist) [2].

Die Diazoverbindungen weisen kleine vorexponentielle Faktoren ($A \simeq 10^{11}$sec^{-1} (Tabelle 1)) auf, obwohl die Elektronenstruktur der Diazogruppe in diesem Fall ähnlich der Elektronenstruktur dieser Gruppe bei den Diazoniumsalzen ist.

Wir schlagen folgende Erklärung für diese Tatsache vor. Während der Zersetzungsreaktion findet ein Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand statt; die Radikale CH_2 und $(C_6H_5)_2C$ besitzen einen Triplettgrundzustand. Tatsächlich deutet das chemische Verhalten der durch thermische Zersetzung erhaltenen $(C_6H_5)_2C$-Radikale auf einen Triplettgrundzustand [7], ebenso wie die Rechnungsergebnisse für CH_2 [8]. Das ESR-Spektrum der durch Photolyse verdünnter $(C_6H_5)_2CN_2$-

Lösungen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes erhaltenen $(C_6H_5)_2C$-Radikale beweist eindeutig, daß der Grundzustand dieses Radikals ein Triplettzustand ist [9].

Bei der Zersetzung des Äthylazetat-diazoniumkations wird nur eine σ(C—N)-Bindung gebrochen. Bei der Zersetzung der anderen Verbindungen wird Energie auch für die Unterbrechung der Konjugation der π-Elektronen zwischen der Diazogruppe und dem Rest des Moleküls verbraucht. Die Differenz der Aktivierungsenergie (E) der Diazoverbindung mit Konjugation und der (E_0) des Äthylazetat-diazoniumkations, muß danach, gleich der Differenz ΔE_π der π-Elektronen im Molekül und in den Reaktionsprodukten ($N_2 + R_2C$) sein [2]. Mit den von Coulson [10] empfohlenen Parametern : $\alpha_N = \alpha + 0{,}5\,\beta_{CC}$, $\beta_{NN} = \beta_{CN} = \beta_{CC} = 20$ kcal/mol erhält man die Resultate aus Tabelle 2.

Tabelle 1

Vorexponentielle Faktoren A und Aktivierungsenergien E für Zersetzungsreaktionen

Substanz	Zustand	$E \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	A (sec^{-1})	Literatur
$C_2H_5OOCCH_2N_2^+$	Lösung in Wasser	17,5	5.10^{12}	[3], [4]
$C_6H_5N_2^+$	Lösung in Wasser	27,2	$3{,}6.10^{15}$	[1]
CH_2N_2	Gaszustand in N_2	31,7	8.10^{10}	[5]
$(C_6H_5)_2CN_2$	Lösung in Xylol	25,7	$4{,}3.10^{11}$	[6]

Tabelle 2

$E-E_0$- und ΔE_π -Werte

Reaktion	$E-E_0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\Delta E_\pi \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
$C_6H_5N_2^+ \longrightarrow C_6H_5^+ + N_2$	9,6	8,8
$CH_2N_2 \longrightarrow CH_2 + N_2$	14,2	23,2
$(C_6H_5)_2CN_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2C + N_2$	8,2	13,2

Die Werte für die Zersetzung des Benzoldiazoniumkations stimmen gut überein, aber für die zwei Diazoverbindungen ist $E-E_0$ viel kleiner als ΔE_π. Die Ursache dieser Differenz könnte sein, daß der erste Singulettzustand für CH_2 mit $E_S - E_T = 9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ über dem Triplettgrundzustand liegt (von Padgett und Kraus [8] auf ungefähr 10 kcal/mol berechnet) und für $(C_6H_5)_2C$ mit $E_S - E_T = 5$ kcal/mol über dem Triplettzustand liegt.

Wenn wir für die Zersetzung, die zu einem R_2C-Radikal im Singulettzustand führt, die Geschwindigkeitskonstante :

$$k_S = 3 \cdot 10^{15}\, e^{\frac{E'}{RT}}\, \text{sec}^{-1}$$

annehmen, für die Zersetzung die zu einem R_2C-Radikal im Triplettzustand führt den experimentellen Wert:

$$k_T = Ae^{-\frac{E}{RT}} \sec^{-1}$$

einsetzen und die Differenz $E' - E$ gleich der Differenz $E_S - E_T$ setzen, erhält man folgende Werte: Für das CH_2-Radikal (CH_2N_2 zersetzt sich bei ungefähr 770°K) $E_S - E_T \gtrsim 15$ kcal/mol. Für das $(C_6H_5)_2C$-Radikal ($(C_6H_5)_2CN_2$ zersetzt sich bei ungefähr 350°K) $E_S - E_T \gtrsim 5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Der letzte Wert stimmt gut mit dem berechneten Wert (ΔE_{π} in Tabelle 2) überein.

Eingegangen am 10. November 1962

LITERATUR

1. M. L. Crossley, R. H. Kienle, C. H. Benbrook, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1400 (1960).
2. I. G. Murgulescu, Z. Simon, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **10**, 11 (1962).
3. P. Frenkel, Z. physik. Chemie, **60**, 202 (1907).
4. W. J. Albery, R. P. Bell, Trans. Faraday Soc., **57**, 1942 (1961).
5. П. С. Шантарович, Доклады Акад. наук СССР, **116**, 255 (1957).
6. I. G. Murgulescu, T. Oncescu, J. Chim. Phys., **58**, 508 (1961).
7. R. M. Etter, H. S. Skovronek, P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1008 (1960).
8. A. Padgett, M. Krauss, J. Chem. Phys., **32**, 189 (1960).
9. R. W. Murray, A. M. Trozzolo, E. Wasserman, W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 3213 (1962).
10. C. A. Coulson, *Valence*. Clarendon Press, Oxford, 1953, 9. Kap., S. 38.

STRAHLUNGSLOSE ÜBERGÄNGE UND FLUORESZENZFÄHIGKEIT BEI MOLEKÜLEN. DERIVATE DES DIPHENYLMETHYLKATIONS UND ANDERE TORSIONSFÄHIGE AROMATISCHE SYSTEME

VON

Z. SIMON

Institut für chemische Forschung, Abteilung Physikalische Chemie Akademie der RVR, BUKAREST

Es wird eine Erklärung für das Fehlen der Fluoreszenz bei Farbstoffen vom Typus des Diphenylmethylkations und deren Vorhandensein bei Diphenylamin, Diphenylpolienen und anderen Verbindungen in denen Phenylringe leicht drehbar sind, gegeben. Mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips und einem von Longuett-Higgins und Murrell gegebenen halbtheoretischen Verfahren wird gezeigt, daß der Unterschied in der Fluoreszenzfähigkeit von folgender Ursache hervorgerufen wird : Bei dem Diphenylmethylkation ist (bei Abwesenheit der C_6H_5-CH-Wechselwirkung) die Konfiguration mit positiver Ladung am Phenylring stabiler als die mit positiver Ladung auf der zentralen $>$CH - Gruppe. Dies führt bei Torsion zu einer Entartung zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand.

Es ist bekannt, daß die innere Fluoreszenz-Auslöschung bei Molekülen durch strahlungslose Übergänge hervorgerufen wird, die mit großer Häufigkeit vom ersten angeregten elektronischen Singulettzustand auf dem Grundzustand verlaufen (direkt oder über optisch inaktive Zustände). Die strahlungslosen Übergänge zwischen verschiedenen Potentialflächen finden, gemäß dem Franck-Condon-Prinzip, in der Nähe der Überschneidungspunkte statt ($\pm 10^{-9}$ cm). Dies wird auch von einigen annähernden Berechnungen bestätigt [2], [3], [4]. Damit wirksame strahlungslose

Übergänge stattfinden können, müssen sich die Potentialflächen des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes bei einem Energiewert schneiden, der nicht bedeutend größer als das Potentialminimum des angeregten Zustandes sein darf (als Beispiel für einen günstigen Fall siehe Bild 2).

In seinem Werk über die Fluoreszenz organischer Verbindungen zeigt Förster [1], daß die Ionenmoleküle vom Typus des Diphenylmethylkations (Bild 1, Ia, Ib, Ic) nicht fluoreszenzfähig sind. An Hand eines Potentialflächen-Schemas erklärt Förster warum die Aufhebung der freien Drehbarkeit (durch Bildung einer neuen Valenz, z.B. Bild 1, II) zur Wiederherstellung der Fluoreszenzfähigkeit führt. Es konnte aber für das Erscheinen der Fluoreszenz bei Diphenylamin (Bild 1, III), Diphenylpolyenen (IV), Diphenyl (IV) [4] und bei einigen Cyaninfarbstoffen mit langer Polyenkette (V) (mit leichtem Drehvermögen der Phenylringe) keine Erklärung gegeben werden.

In vorstehender Arbeit wird, an Hand einer annähernden Berechnung der Energieänderung der Zustände des Diphenylmethylkations durch Torsion der Phenylringe, eine Erklärung dieser verschiedenen Fluoreszenzfähigkeiten versucht. Dazu verwenden wir ein von Longuett-Higgins und Murrell [6] gegebenes halbtheoretisches Verfahren. Nach diesem Verfahren werden die Energieterme eines aus mehreren kleineren π-Elektronensystemen zusammengesetzten Moleküls berechnet, wobei für die Energieterme der kleineren Systeme experimentelle Werte benützt werden.

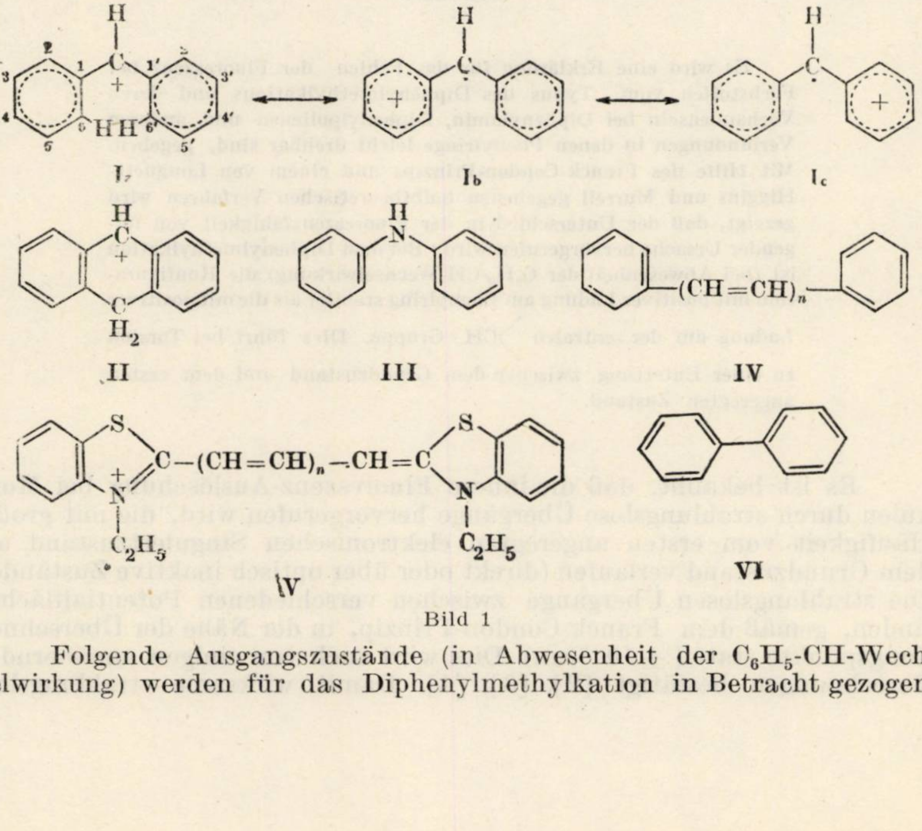


Bild 1

Folgende Ausgangszustände (in Abwesenheit der C_6H_5-CH-Wechselwirkung) werden für das Diphenylmethylkation in Betracht gezogen.

a) Der „Valenzzustand" χ_0 — beide Phenylringe im Grundzustand, die $\rangle$ CH-Gruppe ionisiert (Bild 1, Ia).

b) Vier „Ionenzustände" χ_{1x}, $\chi_{\bar{1}x}$, $\chi_{1'x}$, $\chi_{\bar{1}'x}$ — beruhend auf dem Sprung eines Elektrons von einer der Molekülfunktionen Φ_1, $\Phi_{\bar{1}}$, Φ'_1, $\Phi'_{\bar{1}}$

$$\left(\text{wobei } \Phi_{\bar{1}} = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6);\ \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)\right)$$

auf die x-Atomfunktion der $\rangle$CH-Gruppe (Bild 1, Ib, Ic). Der Grundzustand des $C_6H_6{}^+$-Ions ist ^2E2g (aus Symmetriegründen wird der Jahn-Teller Effekt vernachlässigt); die vier Ionenzustände besitzen dieselbe Energie, welche gleich der Differenz zwischen der Ionisationsenergie des C_6H_6, 9,24 eV [6] und der des C-Atoms im sp^2-Hybridisierungszustand, 11,54 eV [7], also ungefähr gleich — 2,3 eV ist.

c) Zwei „Ionenzustände" χ_{0x}, $\chi_{0'x}$ — infolge des Sprunges eines Elektrons von der Φ_0-oder Φ'_0-Molekülfunktion $\left(\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)\right)$ auf die Atomfunktion. Ihre Energie beträgt 11,48—11,54 = 0,0 eV; dabei stellt 11,48 eV die Ionisierungsenergie eines Elektrons aus der Φ_0- Molekülfunktion des Benzols dar [7].

d) Andere „angeregte Ionenzustände" haben eine Energie von mindestens 5,3 eV, da das dritte Ionisationspotential des Benzols, als Ionisation einer C—H-Bindung gedeutet, gleich 16,84 eV ist [7].

e) Ionenzustände mit einem angeregten Phenylring: zwei bei 4,9—2,3 = 2,6 eV, zwei bei 3,9 eV und vier bei 4,7 eV.

f) Valenzzustände mit einem angeregten Phenylring: zwei bei 4,9 eV, zwei bei 6,2 eV, vier bei 7,0 eV.

Wir bezeichnen mit θ den Torsionswinkel zwischen der $\rangle$CH-Ebene und den zwei C_6H_5-Ebenen.

Für die θ-Änderungen der Energie des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes sind die Austauschwechselwirkungen welche von den Integralen

$$\int \varphi_1 H x d\tau = \int \varphi'_1 H x d\tau = \beta$$

hervorgerufen sind, am wesentlichsten verantwortlich. Für $\theta = 0$ ist $\beta = -2{,}5$ eV, für $\theta = \pi/2$ ist $\beta = 0{,}0$ eV [6]. Wegen der Nulldifferentialüberlappungsnäherung, welche in [6] gebraucht wird, gibt es nur wenig Elektronenwechselwirkungen welche infolge des großen Abstandes zwischen den Benzolringen klein sind, und auf alle Fälle wenig von θ abhängen; darum werden sie nicht in Betracht gezogen.

Die Ausgangsfunktionen, welche die tiefen Zustände bilden, sind in symmetrischer Form geschrieben:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{1x} + \chi_{1'x}) \\ \psi_2^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{1x} - \chi_{1'x}) \\ \psi_3^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{\bar{1}x} + \chi_{\bar{1}'x}) \\ \psi_4^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{\bar{1}x} - \chi_{\bar{1}'x}) \end{aligned}\right\} \quad E = -2{,}3\ \text{eV}$$

$$\psi_0^0 = \chi_0 \qquad E = 0{,}0$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_5^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{0x} + \chi_{0'x}) \\ \psi_6^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{0x} - \chi_{0'x}) \end{aligned}\right\} \quad E = 0{,}0\ \text{eV}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_7^0 &= \frac{1}{2}(\chi_{1\bar{2}} + \chi_{\bar{1}2} + \chi_{1'\bar{2}'} + \chi_{\bar{1}'2'}) \\ \psi_8^0 &= \frac{1}{2}(\chi_{1\bar{2}} + \chi_{\bar{1}2} - \chi_{1'\bar{2}'} - \chi_{\bar{1}'2'}) \end{aligned}\right\} \quad E = 4{,}9\ \text{eV}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_9^0 &= \frac{1}{2}(\chi_{12} - \chi_{\bar{1}\bar{2}} + \chi_{1'2'} - \chi_{\bar{1}'\bar{2}'}) \\ \psi_{10}^0 &= \frac{1}{2}(\chi_{12} - \chi_{\bar{1}\bar{2}} - \chi_{1'2'} + \chi_{\bar{1}'\bar{2}'}) \end{aligned}\right\} \quad E = 6{,}2\ \text{eV}$$

$$\left.\begin{aligned} \psi_{11}^0 &= \frac{1}{2}(\chi_{1\bar{2}} - \chi_{\bar{1}2} + \chi_{1'\bar{2}'} - \chi_{\bar{1}'2'}) \\ \psi_{12}^0 &= \frac{1}{2}(\chi_{1\bar{2}} - \chi_{\bar{1}2} - \chi_{1'\bar{2}'} + \chi_{\bar{1}'2'}) \\ \psi_{13}^0 &= \frac{1}{2}(\chi_{12} + \chi_{\bar{1}\bar{2}} + \chi_{1'2'} + \chi_{\bar{1}'\bar{2}'}) \\ \psi_{14}^0 &= \frac{1}{2}(\chi_{12} + \chi_{\bar{1}\bar{2}} - \chi_{1'2'} - \chi_{\bar{1}'\bar{2}'}) \end{aligned}\right\} \quad E = 7{,}0\ \text{eV}$$

Die Austauschwechselwirkungs-Energien (für $\theta = 0$, gemäß [6] berechnet) sind: $H_{0,1} = -2{,}9$ eV, $H_{0,5} = -2{,}0$ eV, $H_{2,7} = H_{4,8} = H_{1,9} = H_{3,10} = H_{1,13} = H_{3,14} = -H_{2,11} = -H_{4,12} = -1{,}0$ eV.

Nach der Wechselwirkung erhält man $E_1 = -4{,}60$ eV, $E_2 = E_3 = = E_4 = -2{,}55$ eV, $E_0 = -0{,}65$ eV, $E_6 = 0{,}00$ eV, usw.

Für $\theta = 0$ existiert eine sterische Hinderung bei den zwei benachbarten H-Atomen der zwei Benzolringe, die ungefähr gleich 0,5 eV sein dürfte (vgl. die sterische Hinderung für das ebene Diphenyl [9]).

Die erste Absorptionsbande entspricht einer Energiedifferenz von ungefähr 3,0 eV zwischen dem ersten angeregten und dem Grundzustand [10]; gemäß den genaueren Berechnungen nach [10], entsprechen der ersten Absorptionsbande im 9-Anthracen-H^+-Ion ebenfalls drei nahe

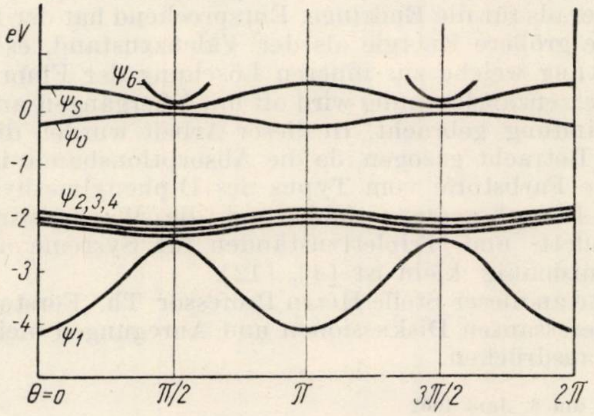


Bild 2

Energieterme. Wenn man die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und die Polarisation des Moleküls (ohne π-Elektronen) in Betracht gezogen hätte, da der „Valenzzustand" χ_0 symmetrischer als die „Ionenzustände" χ_{1x}, $\chi_{\bar{1}x}$, $\chi_{1'x}$, $\chi_{\bar{1}'x}$ ist, wäre die Energiedifferenz zwischen ihnen kleiner gewesen, und die berechnete Energie für den ersten Übergang größer als 2,0 eV.

Für das erhaltene Energiediagramm ist der Umstand wesentlich, daß für $\theta = \pi/2$ die ersten drei angeregten und der Grundzustand (ungefähr) entartet sind, und daß die Energie der ersten drei angeregten Zustände fast unabhängig von θ sind, oder sogar ein schwaches Potentialmaximum für $\theta = 0$ besitzen. Entsprechend bestehen die für wirksame strahlungslose Übergänge nötigen Bedingungen die eingangs erwähnt worden sind.

Im Gegensatz zum Diphenylmethylkation ist bei Diphenyl, Diphenylamin, Diphenylpolyenen die Energie des „Ionenzustandes" größer als die des „Valenzzustandes". Die Energie des Ionenzustandes im Verhältnis zum Valenzzustand ist gleich einer Ionisationsenergie (8—12eV) von der die Elektronenaffinität (0—1eV) und die elektrostatische Anziehungsenergie zwischen den zwei geladenen Teilen des Moleküls (3—5eV) abgezogen werden. Die Torsion die im angeregten Zustand ohne beträchtlichen Energieverbrauch stattfinden kann, führt für keinen θ-Wert zu einer

Quasientartung des ersten angeregten Zustandes (welcher aus einem Ionenzustand oder Valenzzustand hervorgeht) und des Grundzustandes (der aus dem tiefsten Valenzzustand hervorgeht).

Bei den Cyaninfarbstoffen mit langer Polyenkette, führt die Torsion um eine $\rangle$CH-Gruppe zum „Herausstreichen" eines sehr großen Flüssigkeitsvolumens und kann deshalb nur langsam stattfinden. Wenn man die Torsion der Endringe im Verhältnis zur Ebene der Polyenkette in Betracht zieht, da die Ionisierungsenergie der Polyenketten mit deren Verlängerung abnimmt [11], ist sie für genügend lange Ketten, wahrscheinlich kleiner als für die Endringe. Entsprechend hat der Ionenzustand von neuem eine größere Energie als der Valenzzustand, es verschwindet die Quasientartung welche zur inneren Löschung der Fluoreszenz führt.

Die Fluoreszenzauslöschung wird oft mit Übergängen auf Triplettzustände in Verbindung gebracht. In dieser Arbeit wurden die Triplettzustände nicht in Betracht gezogen, da die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich für die Farbstoffe vom Typus des Diphenylmethylkations sehr stark ist, die Phosphoreszenz fehlt und die Wechselwirkungsenergie zwischen Singulett- und Triplettzuständen für Systeme ohne Heteroatome verhältnismäßig klein ist [4], [12].

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor Th. Förster (Stuttgart) für die sehr interessanten Diskussionen und Anregungen meinen verbindlichsten Dank ausdrücken.

Eingegangen am 8. Juni 1962

LITERATUR

1. TH. FÖRSTER, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*. Ruprecht & Vandenhoeck, Göttingen, 1951.
2. L. LANDAU, Phys. Ztschr. der Sowjet., **1**, 88 (1932).
3. C. ZENER, Proc. Roy. Soc. London, **A 137**, 696 (1932).
4. Z. SIMON, Revue de Physique, Acad. R.P.R., **6**, 106 (1961).
5. E. J. BOWEN, A. H. WILLIAMS, Trans. Faraday Soc., **35**, 765 (1939).
6. H. C. LONGUETT-HIGGINS, N. MURRELL, Proc. Phys. Soc., **A 68**, 501 (1955).
7. M. F. A. EL SAYED, M. KASHA, J. Chem. Phys., **84**, 334 (1961).
8. H. A. SKINNER, H. O. PRITCHARD, Trans. Faraday Soc., **49**, 1254 (1953).
9. K. E. HOWLET, J. Chem. Soc., 1055 **(1960)**.
10. A. A. VERRYN STUART, J. H. KRUIZINGA, Calc. fonct. onde molec., Paris, CNRS, 229 (1958).
11. J. A. POPLE, Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
12. D. S. MCCLURE, J. Chem. Phys., **20**, 682 (1952).

INFRARED SPECTRA OF SUBSTITUTED HYDRAZIDES DERIVED FROM FURYLACRYLIC ACID

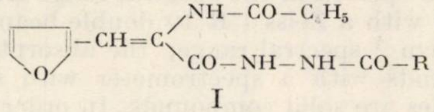
BY

D. BÎRCĂ-GĂLĂŢEANU, CĂTĂLINA DEMETRESCU, M. ELIAN and LUCIA MÂNTOIU

Bucharest Polytechnical Institute

In the spectral region between 400 cm^{-1} and 5000 cm^{-1}, the absorption spectra of six new substituted hydrazides, derived from furylacrylic acid, have been investigated. Absorption bands produced by the infrared active fundamental vibrations of the furanic and benzenic nuclei have been identified. The main absorption bands characteristic to the other groups entering the molecules under study were also assigned, thus confirming the structure of these new products which result by decyclization of the oxazolonic (ozlactonic) ring under the action of the aromatic acid hydrazides.

The substituted hydrazides of furyl acrylic acid are chemical compounds with a complex molecule. However, from their infrared spectra one can draw conclusions regarding their molecular structure. Near infrared absorption spectra of the following six new hydrazides with the following general formula have been studied :



I

and namely :

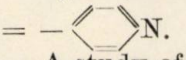
h_1) phenylacetylhydrazide of α-benzoylaminofurylacrylic acid : I, $R = CH_2 - C_6H_5$.

h_2) cyanoacetylhydrazide of α-benzoylaminofurylacrylic acid : I, R = $= CH_2 - CN$.

h_3) diphenylacetylhydrazide of α-benzoylaminofurylacrylic acid : I, $R = CH\ (C_6H_5)_2$.

h_4) phenylhydroxyacetylhydrazide of α-benzoylaminofurylacrylic acid : I, $R = CH\ (OH)C_6H_5$.

h_5) diphenylhydroxyacetylhydrazide of α-benzoylaminofurylacrylic acid : I, $R = C\ (OH)(C_6H_5)_2$.

h_6) isonicotinoylhydrazide of α-benzoylaminofurylacrylic acid : I, R = – 

A study of the infrared spectra of these compounds was effected in order to interpret the main absorption bands, and to draw conclusions on the molecular structure of the hydrazides.

If, under the action of the aromatic acid hydrazides, an opening of the oxazolonic ring takes place, as was evidenced chemically, then in the molecule of the resulting substances, the constituent fragments of hydrazides must be present.

As the study of the infrared spectra will show, the presence of the structural groups, characteristic to these fragments, is expressed by spectral effects, also identified in the spectra of substituted hydrazides which are the object of the present study.

EXPERIMENTAL PART

The new substituted hydrazides were synthesized by the decyclization of 2-phenyl-4-furfurylidene-5-oxazolone under the action of hydrazides of phenylacetic, cyanoacetic, diphenylacetic, phenylhydroxiacetic, diphenylhydroxyacetic and isonicotinic acids. The opening of the oxazolonic ring was effected in special reaction conditions in the melt and under reduced pressure, as shown in previous papers [1]. On this occasion a new type of decyclization of the oxazolones was discovered which takes place under the action of hydrazides of the aromatic and heterocyclic acids and new classes of substituted hydrazides of furylacrylic and cinnamic acids were obtained. The reaction products were treated with hot ethanol in order to remove tars. For the infrared spectroscopic determinations, the substituted hydrazides were recrystallized from ethyl alcohol.

The absorption spectra in the spectral range from 400 cm^{-1} to 5000 cm^{-1} were recorded with a Zeiss UR 10 double-beam spectrophotometer. In the 2750–5000 cm^{-1} spectral range, the absorption was also verified for certain compounds with a spectrometer with silvered mirrors [2]. All the six hydrazides are solid compounds. In order to avoid the inconveniences produced by the solvents absorption we used for the spectroscopic study discs obtained by pressing a mixture of 1.5 mg substance and 400 mg potassium bromide.

Absorption curves of the hydrazides studied in the present work are shown in figure 1, where the frequencies are noted in cm^{-1}; the positions of the absorption bands are shown in Table 1, in which the furan bands are also indicated, as taken from the DMS table, No. 4042, 1958, as well as those of the furfuryl alcohol determined by us with the same spectrophotometers.

Table 1

Absorption bands of some substituted hydrazides derived from the α-benzoylaminofurylacrylic acid.
I = relative absorption intensity %.

Furan	Furfuryl alcohol	h_1		h_2		h_3		h_4		h_5		h_6		Assignments
$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	I	
		470	24											
		483	23			495	26			480	24			
		533	39			540	28			540	29			
	600	595	25	595	40	597	37	595	48	595	43			
624	630	637	30			657	29	620	43	625	29	625	36	XVI r b p
		696	63	705	54	695	66	702	74	700	85	693	70	ν_4 CH b ⊥
725	705	735	52	730	42	740	44	735	58	730	30	728	43	XV r b p
744	750	762	49	760	46	760	45	760	58	750	50	750	53	IX γ CH
		780	16			775	38			770	70			
843	815	840	14	865	26	860	24	855	30	865	23			
870	888	885	21	885	28	885	24	888	31	887	30	850	48	XVII r b⊥
	916	910	24	935	26	910	27	910	28	910	34			
	960	950	25	945	29	950	30	945	36	950	26	940	24	
991	1 015	1 020	33	1 005	29	1 020	49	1 010	47	1 020	58	1 005	45	XVIII r; ν_{14}
1 038	1 020	1 032	30	1 025	34	1 035	38	1 030	58	1 035	42	1 030	26	X γ CH
1 062	1 060	1 080	34	1 080	27	1 087	44	1 068	66	1 065	44	1 068	39	VII β CH
		1 130	31			1 115	38	1 090	58	1 120	30	1 105	28	
	1 150	1 160	48	1 160	35	1 160	55	1 160	53	1 155	54	1 150	30	V β CH
1 174	1 190	1 200	35	1 190	34	1 190	39	1 198	58	1 180	48	1 185	29	VIII β CH
	1 222	1 232	44	1 240	46	1 235	54	1 240	59			1 230	44	
1 266	1 260	1 255	43	1 255	40	1 250	30	1 255	55	1 235	64	1 260	42	VI β CH
1 330	1 320	1 348	50	1 335	52	1 345	42	1 338	53	1 345	42	1 310	70	
	1 365	1 376	38	1 375	47	1 362	38			1 365	33	1 370	39	2 ν_4
1 381	1 380	1 394	38	1 398	48	1 402	36	1 400	51	1 405	45	1 425	58	XI r st
1 445	1 450					1 460	55	1 462	69	1 455	70	1 465	45	
		1 470	71	1 472	60	1 475	67	1 475	69	1 475	84	1 480	55	ν_{13} C–C st
1 486	1 507	1 495	74	1 490	58	1 504	56	1 503	66	1 500	68	1 505	62	XII r st
1 570	1 570			1 565	64	1 570	45	1 570	55	1 570	35	1 565	82	C=N; N–H ⊥
1 592	1 602	1 600	93	1 599	67	1 610	44	1 614	63	1 610	48	1 615	64	XIV r st
		1 655	64	1 650	74	1 650	68	1 660	77	1 650	84	1 670	94	C=O
		1 675	69	1 690	65	1 680	66			1 710	78			C=O
1 712	1 672	1 740	54	1 795	30	1 745	58			1 740	72			
				2 265	15									C≡N
	2 870	2 855	27	2 860	37									CH_2 st sym.
	2 925	2 930	30	2 925	45									CH_2 st asym.
												3 010	58	
		3 035	43			3 035	48	3 035	58	3 040	26	3 055	58	
		3 065	39	3 070	45	3 070	48	3 070	60	3 070	34	3 070	57	ν_{12} CH st
3 135	3 120	3 095	35			3 120	45			3 120	28	3 120	58	I; III, CH st
3 155	3 150	3 140	54	3 140	51	3 145	47	3 140	63	3 155	30			II, IV, CH st
		3 205	69	3 210	54							3 220	68	N–H
	3 350	3 300	39	3 315	50	3 280	53	3 310	73	3 360	68			N–H; OH; st
												3 440	74	N–H st

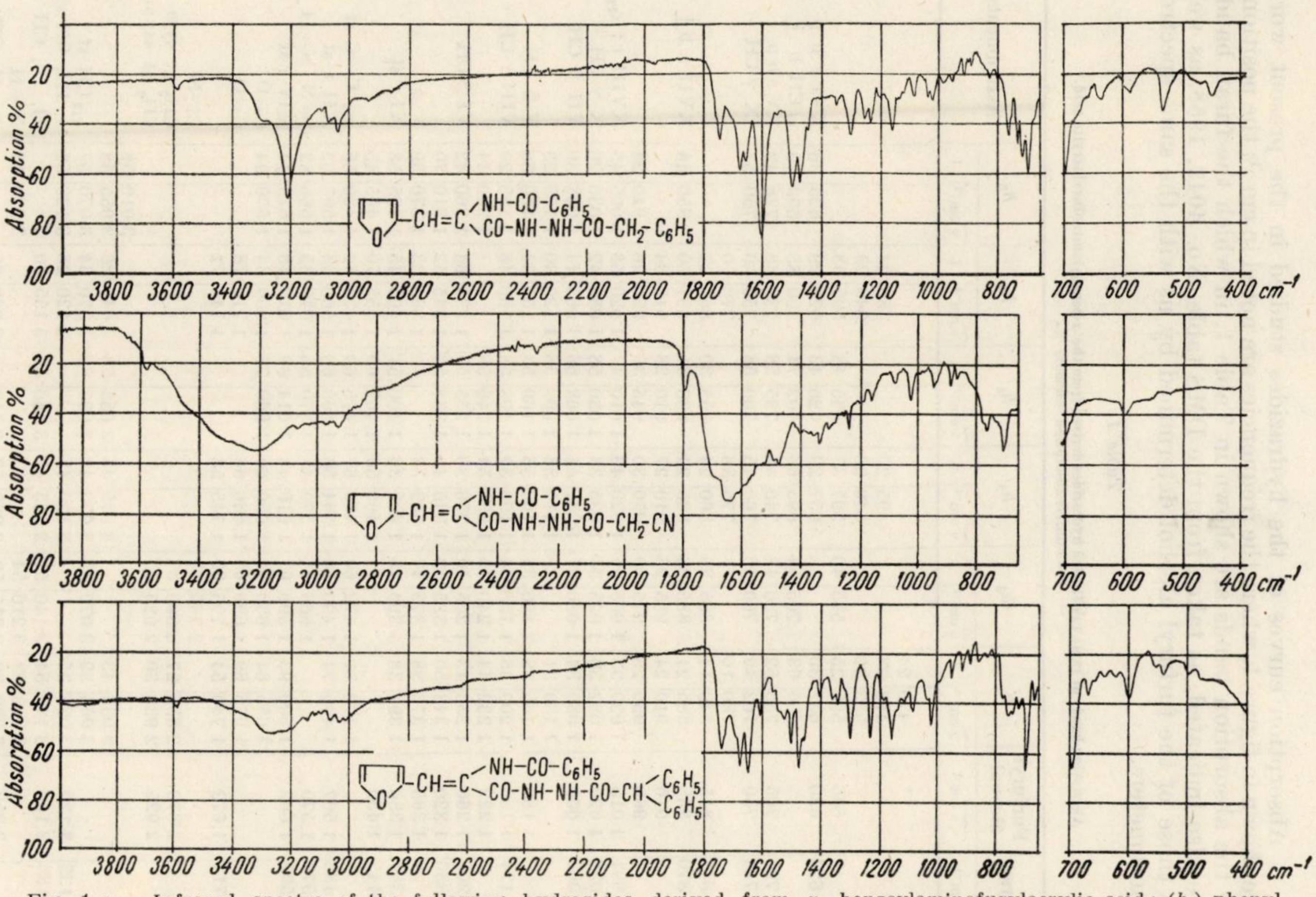


Fig. 1 a. – Infrared spectra of the following hydrazides derived from α - benzoylaminofurylacrylic acid: (h_1) phenylacetylhydrazide; (h_2) cyanoacetylhydrazide; (h_3) diphenylacetylhydrazide.

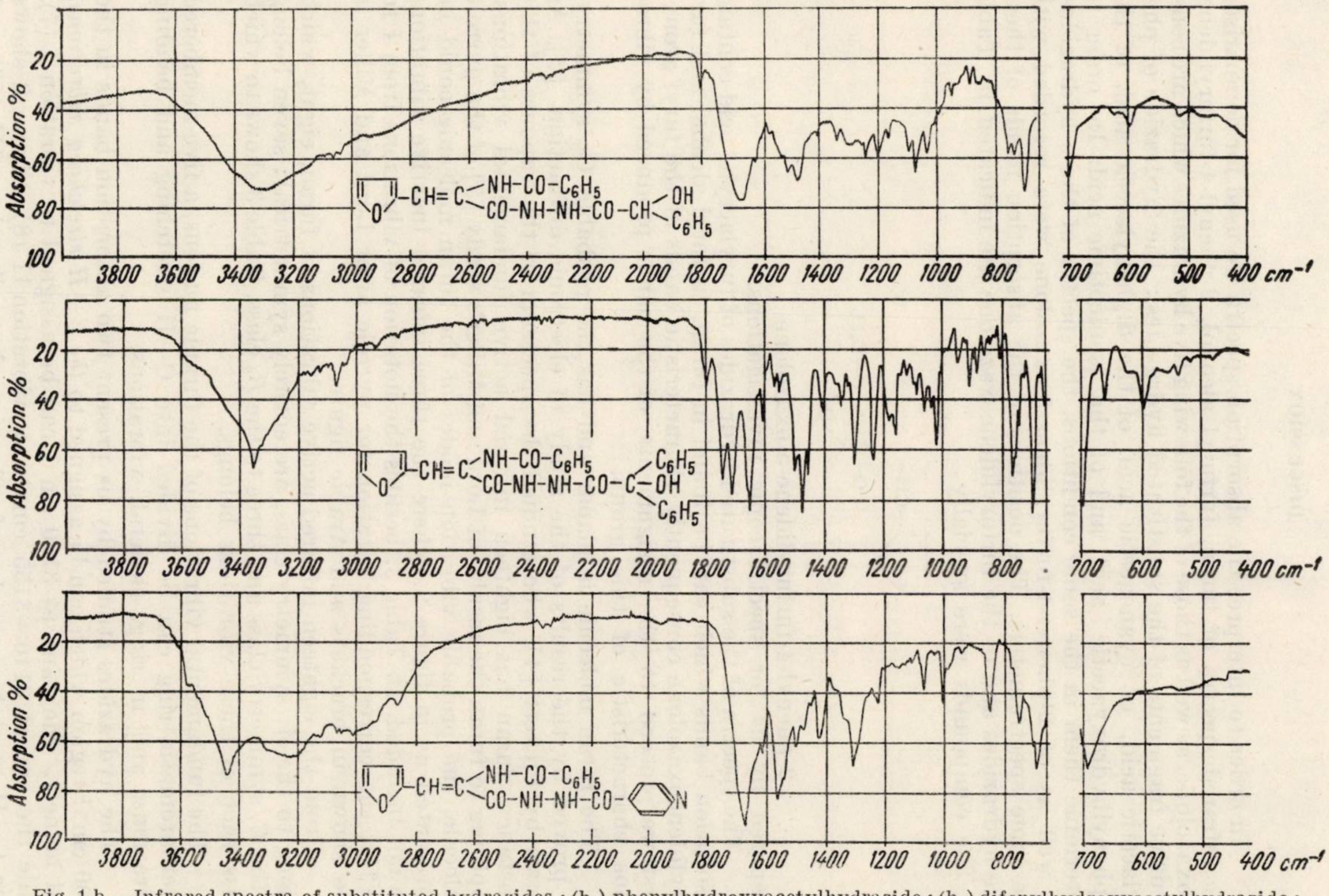
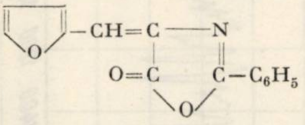


Fig. 1 b. — Infrared spectra of substituted hydrazides : (h_4) phenylhydroxyacetylhydrazide ; (h_5) difenylhydroxyacetylhydrazide ; (h_6) izonicotynoilhydrazide.

DISCUSSION

In order to interpret the absorption spectra we used for comparison the infrared spectra of furan, furfuryl alcohol, 2-phenyl-4-furfurylidene-5-oxazolone, as well as those of the following five hydrazides which are constitutive fragments of the substituted hydrazides : the hydrazide of phenylacetic acid, of cyanoacetic acid, of the diphenylacetic acid, of the diphenylhydroxyacetic acid, and of the isonicotinic acid. In order to determine them in the same conditions, the spectra of these hydrazides, as well as of 2-phenyl-4-furfurylidene-5-oxazolone were recorded with the same spectrometers. The positions of the absorption bands of these five hydrazides and of the furfurylideneoxazolone are indicated in Table 2. The compounds were specially



2-phenyl-4-furfurylidene-5-oxazolone

prepared by us for spectroscopic investigations.

The spectra of the substituted hydrazides of furylacrylic acid contain absorption bands which can be found in furan, furfuryl alcohol and furfurylideneoxazolone consequently characteristic bands of the furyl group. First we proceed to the assignments of the bands produced by vibrations characteristic of this group.

The furan molecule is planar and has the probable C_{2v} symmetry, as proved by the results of the study of electronic diffraction [3]. As shown by Pickett [4], who studied the spectrum of the vapours of this substance, furan has eighteen infrared active fundamental vibrations. Applying to furan the results of Lord and Miller's study [5] of the pyrrole molecule, the probable vibration modes of the furan molecule could be represented as in figure 2, where the three infrared inactive vibrations are not included. In Table 3, besides the notation of vibrations from I to XVIII, the corresponding notation for pyrrole after Lord and Miller is also shown in brackets and Arabic figures.

From the eighteen infrared active vibrations of furan, eight, which belong to the A_1 symmetry class, are entirely symmetrical; seven belong to the B_1 symmetry class and three to the B_2 class. Table 3 shows to which class each of these vibrations belongs.

The fundamental vibrations of the furanic nucleus, a five-membered heteroaromatic ring can be divided into C—H stretching and bending vibrations, and in ring, skeletal, vibrations.

The hydrazides studied by us present two absorption bands in the 3100 cm^{-1} region which can be assigned to *the C—H stretching vibrations*, and namely, the band at 3120 cm^{-1} can be assigned to vibration I (7), while the one at 3140—3155 cm^{-1} to vibration II (8). Figure 2 shows four C—H stretching modes of vibration, but vibrations III (16) and

Table 2

Absorption bands of the substituted hydrazide fragments.
I = relative absorption intensity %

Furfurylidene-oxazolone		Hydrazides of acids									
		phenyl-acetic		cyano-acetic		diphenyl-acetic		diphenyl-hydroxyacetic		isonicotinic	
$\tilde{\nu}$cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$cm^{-1}	I	$\tilde{\nu}$cm^{-1}	I
		450	58	420	16	480	30	467	31	437	40
		470	36			495	29	522	33	505	23
595	24	533	75	580	70	560	50	548	30		
		637	68			640	47	632	72		
656	12										
672						665	49	680	66	660	79
687	29	696	83			698	80	702	97	680	83
703	57										
		730	55	745	87	745	66	750	76	750	42
760	47	760	56			762	31	760	92		
780	18	785	23			805	22	783	49		
865	42	845	18			835	19	850	40	850	78
885	33										
		900	24	920	82	925	39	912	69	895	41
945	31	935	37	930	85	935	31	940	28		
1 005	18	1 015	32	1 015	94	1 005	55	1 020	86	1 000	80
1 025	30	1 035	47			1 040	41				
1 075	23	1 080	47			1 085	39	1 070	58	1 070	38
1 135	20			1 110	95	1 125	52	1 120	34	1 100	20
1 165	39	1 165	70					1 155	68	1 150	56
1 185	16							1 185	83		
1 240	60	1 254	63	1 265	73	1 248	51	1 255	37	1 230	64
1 255	50										
1 335	40	1 320	47	1 315	49	1 340	31	1 282	60		
1 350	19	1 345	51	1 350	96	1 365	53	1 330	42	1 345	87
1 405	15							1 405	60		
		1 442	74	1 400	76	1 410	26	1 455	80	1 420	77
1 475	55	1 495	96	1 475	45	1 505	80	1 502	88	1 500	51
1 502	29										
1 570	38									1 565	95
1 610	24			1 630	78						
1 665	60	1 600	100	1 695	100	1 655	98	1 663	99	1 678	98
1 800	55										
		1 960	21			1 970	11	1 970	15	1 965	12
				2 265	61						
2 860	23	2 855	45	2 870	36						
2 932	24	2 935	54	2 935	82						
		3 035	77	3 040	75	3 035	49	3 030	67	3 020	80
3 070	26	3 070	68			3 070	46	3 070	74	3 058	82
3 120	25									3 120	96
3 140	25			3 140	84						
		3 210	98	3 200	98			3 205	89	3 230	73
				3 290	77			3 265	96		
		3 300	55	3 355	98	3 325		3 318	92	3 310	69

IV (17) have frequencies almost equal to vibrations I and II, respectively so that in the absorption spectrum their bands are superposed on those of the latter. Table 3 shows that these two bands appear also in furan,

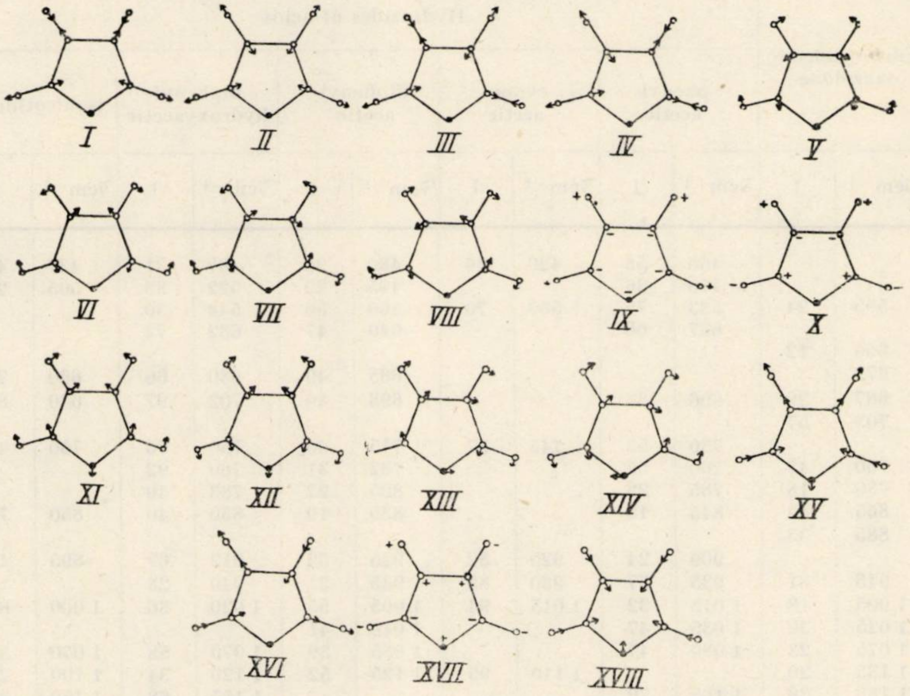


Fig. 2. — Vibration modes of the furanic nucleus.

furfuryl alcohol and furfurylideneoxazolone. We use the notation *st* (stretching) for vibrations of this kind.

Four of the bands which appear in the 1050–1260 cm^{-1} region, in the spectra of our hydrazides can be assigned to the four C–H deformation vibrations in the plane of the furan molecule, because they also appear in spectra of furan, furfuryl alcohol, furfurylideneoxazolone and there exist corresponding bands in pyrrole [5]. We thus assign the bands in the proximity of 1160 cm^{-1} and 1255 cm^{-1} respectively to the symmetrical vibrations V (2) and VI (4), while the bands in the proximity of 1070 cm^{-1} and 1190 cm^{-1} to vibrations VII (12) and VIII (11). In the case of furan which at 1174 cm^{-1} presents a strong band, it can be considered that in this band the vibrations V and VIII are superposed. We use the notation β CH for C–H vibrations of this kind, according to Katritzky and Lagowski who have studied the spectra of furan derivatives [6].

Generally, in aromatic compounds, out-of-plane deformation C–H vibrations give rise to absorption bands in the proximity of 1000 cm^{-1},

as well as below this frequency, as in the case of diiodoaniline [7]. We assign the bands within the range 750—770 cm^{-1} and 1020—1035 cm^{-1} respectively, to vibrations IX (22) and to vibrations X (24), γ CH.

In the studied hydrazides, certain bands appear which may be assigned to the furanic ring, some of them being strong bands. Thus the three strong bands at 1380—1405 cm^{-1}, 1490—1507 cm^{-1} and 1590—1615 cm^{-1} can be assigned respectively to the stretching vibrations XI (5), XII (6) and XIV (15) of the furanic ring. The fourth band of this type which ought to appear at about 1420 cm^{-1}, was not detected in any of the substances studied. In the frequency range 600—730 cm^{-1}, two bands of medium intensity appear in all compounds studied; as compared with the pyrrole bands these can be assigned to the in-plane (r.b.p.) deformation vibrations of the furanic ring, namely to vibration XVI (10) which is in the proximity of 630 cm^{-1}, while the band in the 703—740 cm^{-1} region to vibration XV (1). In the proximity of 1000 cm^{-1} appears another band which can be assigned to vibration XVIII (3), a ring breathing vibration of the five-membered heteroaromatic ring.

The study by chemical methods shows that all the hydrazides studied by us contain one or several benzenic nuclei. In their absorption spectra, the corresponding bands of the four fundamental infrared active vibrations of the benzenic nucleus can be seen. Using the Herzberg notation [8], we assign the band at 693—705 cm^{-1} to the ν_4 vibration, a CH out-of-plane bending vibration ($b \perp$). The band at 1470—1480 cm^{-1} is assigned to the ν_{13} vibration, a ν C—C stretching vibration. The band

Table 3

Bands of the furanic nucleus; $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}.

	Class	Vibr. no.	furan	furfur. alcohol	oxaz. f.	h_1	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6
C—H st.	A_1 B_1	I(7) III(16)	3 135	3 120	3 120	3 095	—	3 120	—	3 120	3 120
	A_1 B_1	II(8) IV(17)	3 155	3 150	3 140	3 140	3 140	3 145	3 140	3 155	—
β CH	A_1	V(2)	1 174	1 150	1 165	1 160	1 160	1 160	1 160	1 155	1 150
	A_1	VI(4)	1 266	1 260	1 255	1 255	1 255	1 250	1 255	1 235	1 260
	B_1	VII(12)	1 062	1 060	1 075	1 080	1 080	1 087	1 068	1 065	1 068
	B_1	VIII(11)	1 174	1 190	1 185	1 200	1 190	1 190	1 198	1 180	1 185
γ CH	B_2	IX(22)	744	750	760	762	760	760	760	770	750
	B_2	X(24)	1 038	1 020	1 025	1 032	1 025	1 035	1 030	1 035	1 030
r st	A_1	XI(5)	1 381	1 380	1 405	1 394	1 398	1 402	1 400	1 405	1 385
	A_1	XII(6)	1 486	1 507	1 502	1 495	1 490	1 504	1 503	1 500	1 505
	B_1	XIII(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B_1	XIV(15)	1 592	1 602	1 610	1 600	1 590	1 610	1 614	1 610	1 615
r. b.p.	A_1	XV(1)	725	705	703	735	730	740	735	730	728
	B_1	XVI(10)	624	630	656	637	—	640	620	625	625
r.b.⊥	B_2	XVII(23)	870	888	885	885	885	885	888	887	850
r.br.p.	A_1	XVIII(3)	991	1 020	1 005	1 020	1 005	1 020	1 010	1 020	1 005

at 3065—3070 cm^{-1} can be assigned to the ν_{12} vibration, a C—H stretching vibration. As to the band at 1015 cm^{-1} corresponding to the ν_{14} vibration, a C—H in-plane bending vibration (b.p.), we consider it to be superposed on that corresponding to the XVIII ring breathing vibration (r.br.). The band at 1365—1375 cm^{-1} can be assigned to the overtone 2 $\tilde{\nu}_4$ of the $\tilde{\nu}_4$ fundamental vibration. All these bands appear also in the fragmented hydrazides, excepting, of course, the hydrazide of cyanoacetic acid, because this hydrazide does not contain the phenyl group.

Among the hydrazides studied in the present paper, two of them, phenylacetylhydrazide of α-benzoylaminofurylacrylic acid (h_1), and cyanoacetylhydrazide of α-benzoylaminofurylacrylic acid (h_2) contain the $>CH_2$ group. In the spectra of these hydrazides two bands appear in the 2900 cm^{-1} region which do not appear in the spectra of the other substituted hydrazides, but appear distinctly in the hydrazide of phenylacetic acid, in the hydrazide of cyanoacetic acid, as well as in furfuryl alcohol, as seen in Tables 1 and 2. We assign the band at 2855—2860 cm^{-1} to the $>CH_2$ symmetrical stretching vibration, and the one at 2925 — 2930 cm^{-1} to the $>CH_2$ antisymmetrical stretching vibration.

In the spectrum of the hydrazide of cyanoacetic acid a strong band appears at 2265 cm^{-1}. This band is characteristic to the vibration of the — C≡N group. Among the substituted hydrazides, the cyanoacetylhydrazide of the α-benzoylaminofurylacrylic acid has a weak but distinct band at 2265 cm^{-1} which proves the existence of this group in this molecule. This fact is also confirmed by the spectra of many other compounds containing the —C≡N group. Skinner and Thompson [9] found this band between 2226 and 2231 cm^{-1} in the nitriles studied by them.

The spectral ranges which contain the strongest bands in the substituted hydrazides (h_1—h_6) as well as in their fragments, i.e. in the hydrazides from Table 2, and in the furfurylideneoxazolone, are the 1600—1700 cm^{-1} and the 3200—3400 cm^{-1} regions. The intense band in the 3300 cm^{-1} region, which in several of the substituted hydrazides is a broad band and also the 3205 cm^{-1} band are assigned to the N—H stretching vibration. In Richards and Thompson's detailed study [10] on the structure of amides, it is shown that the monosubstituted amides present a sharp strong band in the 3430 cm^{-1} region in dilute solutions while in the solid substances it appears broader and shifted towards lower frequencies, between 3270 and 3350 cm^{-1}. The above authors assign this band to the N—H stretching vibration. The shift towards lower frequencies in solid state, both in amides and in the hydrazides studied by us, is due to intermolecular association. In hydrazide fragments, generally, two bands appear, one at about 3350 cm^{-1}, and the second at about 3265 cm^{-1}; this is due to the presence of the — NH_2 group in the structure of the respective molecules.

It should be observed that the band at 3310 cm^{-1} which appears in phenylhydroxyacetylhydrazide (h_4) and the one at 3360 cm^{-1} band which appears in diphenylhydroxyacetylhydrazide, are stronger and broader bands than those of the other substituted hydrazides in the same spec-

tral region. We consider that the explanation is as follows : in the 3300 cm^{-1} spectral region, in the case of the hydroxyacetylhydrazides, on the band due to the N—H stretching vibration comes superposed, the band due to the — OH stretching vibration displaced also in this case towards lower frequencies because of the hydrogen bridge in the solid state. Sometimes the OH band appears distinct form the N—H band, as can be observed in the hydrazide of diphenylhydroxyacetic acid, which presents three very strong bands at 3318, 3265 and 3205 cm^{-1}; two of them could be assigned to the NH_2 stretching vibrations, and one to the OH stretching vibration.

Referring to the other spectral region with strong bands, i.e. to the 1600—1700 cm^{-1} region, we observe that in this region the characteristic band of the $\rangle C = O$ vibration appears. If in the case of hydrazides one or two extra bands appear in the 1600—1740 cm^{-1} region, these can be also assigned to overtone or combination vibrations. In the case of hydrazides, we consider that these two bands between 1650 and 1680 cm^{-1} can be assigned to the $\rangle C = O$ vibration. The shift towards lower frequencies is due to the conjugation of the carbonyl and phenyl groups [12].

It should also be mentioned that the isonicotynoylhydrazide of α-benzoylaminofurylacrylic acid presents a very strong band at 1565 cm^{-1}, a band which in the substituted hydrazides containing no pyridine nucleus is weaker. We consider that this band should be assigned to the C=N stretching vibration. The fact that this band, at 1565 cm^{-1}, can be attributed to the C=N vibration of the pyridine nucleus is confirmed by the occurrence in the absorption spectrum of the hydrazide of isonicotinic acid of a very intense band at 1565 cm^{-1}, as can be seen in Table 2. Although at 1570 cm^{-1} a band of medium intensity appears also in the other substituted hydrazides, this could be attributed to a combination vibration of the furanic nucleus, as it also appears in other derivates of the monosubstituted furan at position 2.

In the case of substituted hydrazides, it may be considered that at 1565—1570 cm^{-1}, the amide II band corresponding to N—H bending vibration (13)—is also superposed.

Most of the other bands of the pyridinic nucleus are superposed on those corresponding to the benzenic nucleus.

In conclusion it can be said that in the infrared spectra of the substituted hydrazides studied, the main absorption bands have been identified. This confirms the chemically proved molecular structure of these substances, and pleads for the decyclization mechanism of the oxazolones, with the formation of a non-cyclic isomer of the *A* type [11], as shown in a series of previous investigations. Our investigations in this direction are continuing. They aim at the extension of the comparative study of infrared spectra for other new substituted hydrazides of this type, which have been proved to possess an intense antitubercular activity and a pronounced action at the level of the vegetative nervous system.

★

We express our warmest thanks to Professor Dr. C. D. Nenitzescu, member of the Academy of the R.P.R., for having offered us the possibility of using the apparatus of the Bucharest Polytechnical Institute.

Received March 1, 1963

REFERENCES

1. M. Vanghelovici, Cătălina Demetrescu, Studii cercet. chim. Acad. R.P.R., **8**, 79, 89 (1961); (1963) in press.
2. D. Bîrcă-Gălăţeanu, Z. Phys., **117**, 589 (1941).
3. V. Schomaker, L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1769 (1939).
4. Lucy W. Pickett, J. Chem. Phys., **10**, 660 (1942).
5. R. C. Lord Jr., A. Miller, J. Chem. Phys., **10**, 328 (1942).
6. A. R. Katritzki, I. M. Lagowski, J. Chem. Soc., **1959**, 657.
7. D. Bîrcă-Gălăţeanu, L. Arcan, L. Mântoiu, Bul. Inst. Politehnic Bucureşti, **23**, 51 (1961).
8. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1959.
9. M. W. Skinner, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., **1955**, 487.
10. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., **1947**, 1248.
11. Cătălina Demetrescu, Disertaţie, Universitatea Bucureşti, 1962.
12. H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fusion, T. Dangl, *Infrared determination of organic structures*, Van Nostrand, New York, 1949.
13. L. T. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, Methuen, London, 1960.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ГЕЛИФИКАЦИИ АССОЦИАЦИОННЫХ КОЛЛОИДОВ

(II. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ)

АКАДЕМИК Е. АНДЖЕЛЕСКУ и О. Л. ХЕРЕР

Академия РНР
Институт химических исследований
Секция физической химии

На основе экспериментальных результатов, полученных при термообратимой гелификации гидрозоля стеарата натрия 0,1 М и при выявлении гистерезиса дается кинетическая характеристика трех этапов.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем сообщении [1] были охарактеризованы с термодинамической точки зрения 3 этапа, наблюдаемые при охлаждении гидрозоля стеарата натрия 0,1 М ниже 55°С. Первый этап был связан с отделением суспензии микролиогеля, имея характер фазового превращения второго рода и происходя в рамках периода индукции второго этапа — коагелификации, носящей характер неполного фазового превращения первого рода. Третий этап соответствует процессу образования термодинамически стабильной фазы макроскопических кристаллов стеарата натрия. Первые два представляют собой метастабильные состояния равновесия и их существование определяет исследованные явления гистерезиса.

Данная работа представляет собой синтез оригинальных многочисленных турбидиметрических, калориметрических, дилатометрических и кондуктометрических экспериментальных данных, на основе которых были сделаны новые выводы о механизмах и кинетике выявленных процессов.

ДИСКУССИИ

Гидрозоль стеарата натрия, выше температуры превращения золь-гель, содержит анизометрические и, вероятно, пластинчатые частицы [2] — лиофильные — термодинамически стабильные мицеллы, а также ионы и молекулы мыла в пределах критической мицеллярной концентрации [3]. Система имеет сравнительно небольшую мутность, а свойства являются термообратимыми [4].

Охлаждение гидрозоля при температуре ниже 55°C позволяет выявить некоторые воспроизводимые превращения, изображенные на рис. 1.

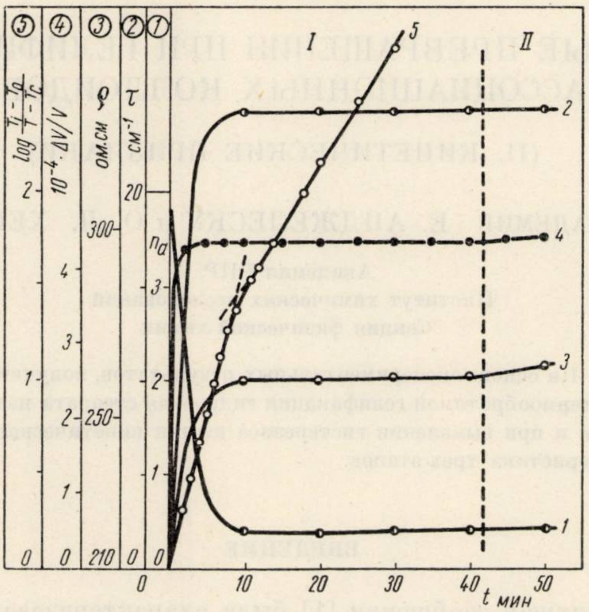


Рис. 1. — Изменение некоторых параметров на первом этапе при резком охлаждении от 60°C (кривые 1, 2, 3) и от 58°C (кривые 4 и 5) с длительностью термостатирования при 50°C;

кривая 1 — кажущийся экспонент длины волны n_a; *кривая 2* — кажущаяся мутность τ_a; *кривая 3* — специфическая электрическая сопротивляемость ρ, *кривая 4* — специфическое изотермическое сжатие—$\Delta V/V$ и *кривая 5* — фактор охлаждения $\log\frac{T_i-T_0}{T-T_0}$.

Ясно видно, что все свойства, по истечении самое большее 10 мин., представляют, практически, постоянные наклоны, по крайней мере, 40 минут с начала термостатирования. Эта область составляет этап, которому соответствует отделение микролиогеля [1].

Так как термодинамические данные поставлены в соотношение с изменением степени дисперсии в системе, на рис. 2 изображено изме-

нение кажущейся мутности τ_a и соответствующего кажущегося экспонента длины волны n_a с длительностью термостатирования в зависимости от степени переохлаждения (рис. 2*а*) и температуры, от которой происходит охлаждение (рис. 2 *б*). На рис. 2*а* сравниваются турбидиметрические значения изотермических кривых (2, 3 и 4) с соответствующими значениями при линейном ступенчатом охлаждении, при одной и той же температуре (кривая 1).

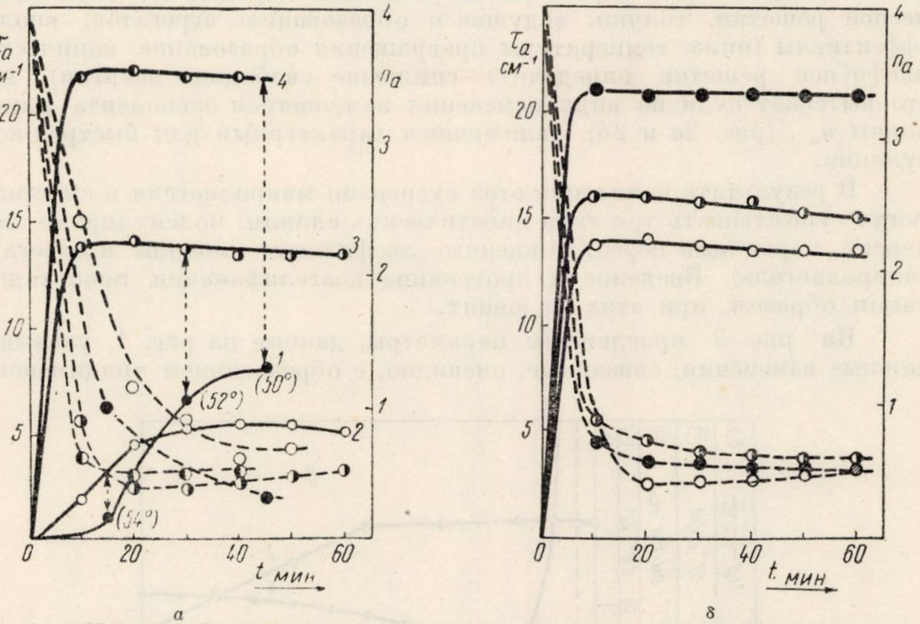


Рис. 2. — Изменение кажущейся мутности τ_a (—) и кажущегося экспонента длины волны n_a(---) с длительностью термостатирования в зависимости от степени переохлаждения (рис. 2*а*) и от температуры, от которой происходит охлаждение (рис. 2*б*). 2*а*. — Ступенчатое линейное охлаждение от 56°С до 50°С (●); резкое охлаждение от 56°С до 54°С (○); 52°С (◐); 50°С (◑). 2*б*. — Резкое охлаждение при 52°С от 56°С (○); 58°С (◐); 64°С (●).

Возвращение в состояние прозрачного золя происходит с этого этапа даже при нагревании при 56°С [4].

Эти результаты приводят к следующим выводам:

а) структура суспензии микролиогеля зависит как от состояния системы до охлаждения, так и от вида и температуры переохлаждения, таким образом, величина лиофильных мицелл является функцией температуры, их равновесная величина растет, очевидно, со снижением температуры;

б) чем резче происходит снижение температуры, тем больше усиливается «замерзание» лиофильных мицелл в первоначальном золе;

в) происходит состязание между стремлением к достижению равновесной величины переохлажденных мицелл и их стремлением к агрегации, выраженное появлением максимумов кажущейся мутности в

зависимости от длительности термостатирования и передвижения абсциссы этого максимума к меньшим значениям при больших переохлаждениях и от первоначальных более высоких температур;

г) возможно, что точки слияния между переохлажденными лиофильными мицеллами агрегатов микролиогеля определены силой ионической решетки, толчки, ведущие к образованию агрегатов, вполне эффективны (ниже температуры превращения образование ионической лиофобной решетки определяет снижение свободной энергии), как это вытекает судя по виду изменения кажущегося экспонента длины волны n_a , (рис. 2*а* и 2*б*), являющийся характерным для быстрой коагуляции.

В результате появления этой суспензии микролиогеля в системах, могут существовать три типа кинетических единиц: молекулярные дисперсии, первичные переохлажденные лиофильные мицеллы и агрегаты (микролиогель). Введение и протекание коагелификации происходят, таким образом, при этих условиях.

На рис. 3 прослежены параметры, данные на рис. 1, указывая важные изменения, связанные, очевидно, с образованием тридименсио-

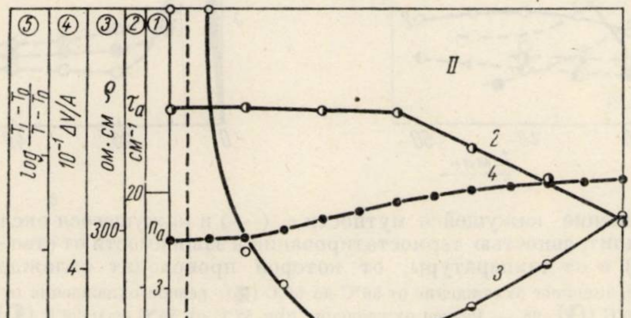


Рис. 3. — Продолжение термостатирования на втором этапе для кривых первого рисунка.

нальной кристаллической решеткой и со снижением свободной энергии. Сильный рост специфической сопротивляемости указывает на выделение ионов из раствора, а изотермическое специфическое сжатие и отрицательный наклон кривых коэффициента охлаждения обозначает фазовое

превращение первого рода. Структура систем изменяется, а увеличения кажущегося экспонента n_a до значения 2 доказывает, что степень дисперсии очень сильно растет.

Следя при помощи дилатометрического метода [5] за кинетикой образования коагеля, который появляется и растет на сферических

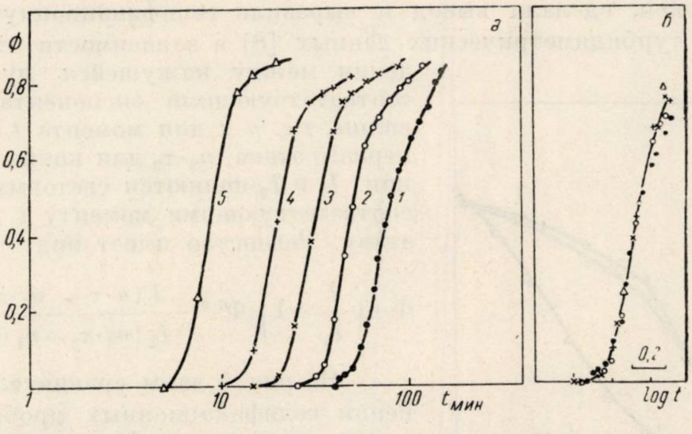


Рис. 4. — Гелификационная дробь Φ в зависимости от длительности термостатирования при температурах: 49,9°С(1); 49,0°С(2); 48,0°С(3); 47,0°С (4); 46,0°С (5).

зонах до слияния [4], на рис. 4*а* устанавливаем кажущуюся аналогию между коагелификацией стеарата натрия и кристаллизацией, особенно полимеров. Различается период индукции и сигмоидальная часть кривой с более или менее деформированной частью вследствие вторичных процессов (перекристаллизация, слияние зон). Эта картина была подробно обсуждена в литературе, особенно в случае кристаллизации полимеров [6].

Чтобы проверить эту аналогию между коагелификацией и кристаллизацией полимеров, попытались выразить кинетику процесса коагелификации в зависимости от превращенной объемной дроби из дилатометрических данных, используя отношение:

$$\Phi = \frac{\Delta h}{\Delta H}, \tag{1}$$

где Δh представляет собой сжатие во время t, а ΔH — полное сжатие при окончании гелификации [5]. Были также использованы и калориметрические результаты, выражая дробь гелификации Φ на основе кривых охлаждения [7]:

$$\Phi = \frac{\int_{t_з}^{t} k\,(T - T_0)\,dt + mc\,(T - T_з)}{\int_{t_з}^{t_г} k\,(T - T_0)\,dt + mc\,(T_г - T_з)}, \tag{2}$$

где k — коэффициент охлаждения T, T_0, $T_з$ и $T_г$ — температуры, соответствующие времени t, среде охлаждения, моменту $t_з$, при котором начинается гелификация, и моменту $t_г$, при котором она заканчивается. Через m обозначена масса и через c специфическая теплота охлажденной системы.

Наконец, сделали вывод и выразили гелификационную дробь Ф также из турбидиметрических данных [8] в зависимости от произведения между кажущейся мутностью и соответствующими экспонентами длины волны, т.е. $n \cdot \tau$ для момента $t_г$ $n_1 \cdot \tau_1$ для первого этапа, $n_2 \cdot \tau_2$ для конца гелификации. I_1 и I_2 являются световыми силами, соответствующими моменту t и первому этапу. Равенство имеет вид:

$$\Phi + \left(\frac{I}{I_1} - 1\right) \cdot \Phi^{1/3} - \frac{I\,(n \cdot \tau - n_1 \cdot \tau_1)}{I_1\,(n_2 \cdot \tau_2 - n_1 \cdot \tau_1)} = 0. \quad (3)$$

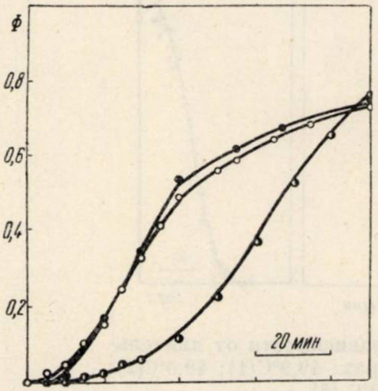


Рис. 5. — Гелификационная дробь Ф в зависимости от длительности термостатирования при температуре 50°C, вычисленная на основе дилатометрических (○), турбидиметрических (●) и калориметрических (◐) данных.

На рис. 5 даны сравнительно изменения гелификационных дробей, вычисленные по выведенным трем формулам. Соответствие между турбидиметрическими и дилатометрическими данными хорошее. Калориметрические данные представляют систематические перемещения к большим длительностям термостатирования.

Параллелизм кривых, данных на рис. 4, до значений гелификационной дроби Ф, приблизительно 0,5 — 0,6, выявлен яснее на рис. *4б*, где кривые рисунка *4а* были налажены перемещением вдоль логарифмической абсциссы. Аналогичное поведение выявляется и при кристаллизации полимеров [6], известное под названием «изокинетическая серия Аврами», указывая на независимость скорости образования и роста кристаллических зародышей от времени.

Единство механизмов образования и роста зародышей кристаллизации в случае образования коагеля доказано практически одинаково вычисленными значениями энергии активации E, по отношению к типу Аррениус, в зависимости от длительности кажущегося периода индукции $t_з$ — (E_u), от времени полугелификации $t_{1/2}$ — ($E_{1/2}$) и от максимальной скорости гелификации $\left(\text{соответственно точке перегиба } \left(\frac{d\Phi}{dt}\right)_{\text{макс}} \text{ на кривой } \Phi(t)\right)$, т.е. ($E_м$).

Вычисленные значения методом наименьших квадратов есть:

$$E_{и} = -(10{,}8 \pm 0{,}2)\cdot 10^4 \text{ кал/моль},$$

$$E_{1/2} = -(10{,}8 \pm 0{,}2)\cdot 10^4 \text{ кал/моль},$$

$$E_{М} = -(10{,}2 \pm 0{,}4)\cdot 10^4 \text{ кал/моль}.$$

Эти значения очень хорошо проверяются в интервале от 45 до 50°C, будучи немного большими, чем графически вычисленные на основании тех же дилатометрических данных [5].

Это отрицательное повышенное значение для энергии активации сильного экзотермического процесса [7], [9], как и формальная аналогия с процессом кристаллизации линейных полимеров, показывает величину барьерного потенциала вследствие медленной трансляционной и вращательной диффузии больших частиц.

Этот факт, как и радикальное изменение турбидиметрических величин при переходе от первого этапа ко второму (рис. 3), доказывает, что образование коагеля происходит преимущественно за счет структуральных единиц микролиогеля.

Последний вывод, по-видимому, подтверждает гипотезу аналогии между образованием коагеля и кристаллизацией полимеров. Несмотря на то, что зоны коагеля сферические [4], все же попытка использовать хорошо проверенное для полимеризации линейных полимеров соотношение Аврами [11]

$$\Phi = 1 - e^{-kt^m}, \tag{4}$$

где k — постоянная скорость кристаллизации и m — экспонент, который, в зависимости от типа образования и роста зародышей кристаллизации, может достичь значений между 1 и 4, не ведет к ожидаемому результату.

Вычислив значение экспонента m из соотношения (4) для дилатометрических кривых (на рис. 4), получают значения, близкие к 6 (соответственно $6{,}3 \pm 0{,}3$).

Несмотря на кажущийся аналогичный вид, кинетика кристаллизации линейных полимеров значительно отличается от кинетики коагелификации стеарата натрия 0,1 М. Это доказывает, что превращение пластинчатой структуры переохлажденных лиофильных мицелл и агрегатов в микролиогель у очень удлиненных кристаллов коагеля [2] заключает в себе более сложный процесс. Изотермическое распространение коагелификаций является, вероятно, разультатом статического распределения и существенно отличается от сферолитического роста зародышей кристаллизации в сплавах линейных полимеров.

Что касается механизма и кинетики третьего этапа, связанных с процессом перекристаллизации [4], то введение турбидиметрического критерия [8]

$$n\cdot\tau = n_1\cdot\tau_1 = \text{const} \tag{5}$$

позволило осуществить качественное исследование, открывая перспективы на количественное изучение процесса.

Тот факт, что этот этап становится явным лишь к концу эволюции системы и что при нагревании процесс ускоряется, охватывая по очереди излишек ионов мыла, затем самые маленькие структуральные частицы коагеля и, наконец, самые большие, дифференцируясь в три различных подэтапа перекристаллизации (III или p_1, p_2 и r_3) [8], доказывает, что процесс перекристаллизации происходит при помощи изотермической перегонки и, таким образом, молекулярным траспортом массы.

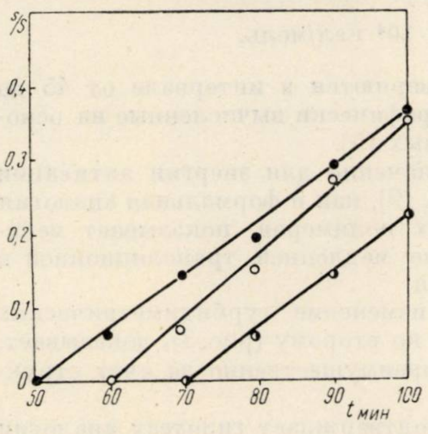


Рис. 6. — Изменение относительного сечения экранирования s/S с длительностью термостатирования при 40°C при охлаждении от 64°C (●), 60°C (○) и 56°C (◑).

В случае проверки соотношения (5) можно приблизить относительный отрезок экранирования s/S по соотношению [8]

$$\tau = \tau_1 - \frac{1}{L}\ln\left(1 - \frac{s}{S}\right), \quad (6)$$

где L является толщиной слоя, пересеченного световым пучком сечения S, если соотношение L^2/S достаточно мало для того, чтобы вероятность наложения кристаллов была пренебрежимо малой.

На рис. 6 изображено изменение относительного сечения экранирования s/S с длительностью термостатирования во время процесса перекристаллизации. При проверке условия (5) относительное сечение растет почти линейно, представляя собой средние значения, рассчитанные из средних значений мутностей трех длин волны [4].

Следует, что радиус сферолитических агрегатов [4] как бы растет пропорционально квадратному корню времени, поддерживая гипотезу молекулярного транспорта, так как диффузия внутри сверолита, по-видимому, определяет кинетику процесса [6].

Представлена в редакцию 22 апреля 1963 г.

ВЫВОДЫ

Возможность наблюдения трех этапов на протяжении кристаллизации стеарата натрия из воды ниже температуры превращения золь-гель обусловлена существованием трех различных механизмов транспорта масс. Первый этап появляется в результате транспорта переохлажденных лиофильных мицелл, второй этап появляется вследствие превращения структуральных единиц микролиогеля, а третий этап обусловлен молекулярным транспортом.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. ANGELESCU, O. L. HÖRER, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **8**, 87 (1963).
2. R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN, Kolloid-Z., **11**, 145 (1912); R. ZSIGMONDY, Z. physik. Chem., **A 104**, 303 (1924); E. KRATZ, Z. dtsch. Öl- u. Fettind., **44**, 25, 37, 49, 62 (1924).
3. P. DEBYE, N. Y. Acad. Sci., **51**, 575 (1949); C.A., **43**, 7292ⁱ (1950).
4. E. ANGELESCU, O. HÖRER, St. cercet. chimie, Acad. R.P.R., **8**, 387 (1960); **9**, 69 (1961); **10**, 49 (1962).
5. E. ANGELESCU, O. HÖRER., St. cercet. chimie, Acad. R.P.R., **10**, 337 (1962).
6. L. MANDELKERN, Chem. Rev., **56**, 903 (1956).
7. E. ANGELESCU, O. HÖRER, St. cercet. chimie, Acad. R.P.R., **10**, 325 (1962).
8. O. HÖRER, St. cercet. chimie, Acad. R.P.R., **11**, 85 (1963).
9. E. L. LEDERER, Kolloid-Z., **57**, 16 (1931); E. ANGELESCU, D. M. POPESCU, Kolloid-Z., **66**, 175 (1934); А. И. ЮРЖЕНКО, Г. Ф. СТОРОЖ, Коллоид. ж., **22**, 376 (1960).
10. K. H. MEYER, A. VAN DER WYK, Helv. chim. Acta, **20**, 1313 (1937).
11. M. AVRAMI, J. Chem. Phys., **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА *о*-КСИЛОЛ/ВОДА, В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ

ИВЕТТ ДАВИДЕСКУ

Академия РНР
Институт химических исследований
Секция физической химии

В работе изменялась степень неподобности фаз *о*-ксилол и вода путем добавления различных количеств спиртов с углеводородными цепочками разной длины; было выяснено влияние, оказываемое на межповерхностное натяжение двух наличных жидких фаз, а также на энтропию, энтальпию и скрытую теплоту образования соответствующих поверхностей раздела. Полученное значение интерпретировали в связи с строением поверхностей раздела.

Процесс образования поверхностей раздела между двумя жидкостями состоит в переходе одних молекул из симметричного поля сил, свойственного внутренней области соответствующей жидкой массы, в дисимметричное поле сил периферийной области. Взаимодействие одинаковых молекул, из которых состоит внутренняя область всякой жидкой массы, заменяется взаимодействием различных молекул, находящихся в соприкосновении в области поверхностей раздела.

Поверхность раздела между двумя жидкостями определяется двумя факторами, а именно: неподобностью контактирующих фаз и кинетической активностью молекул. Воздействуя на указанные два фактора и следя за влиянием, оказываемым на термодинамические функции, характерные для образования соответствующей поверхности раздела, можно получить новые данные относительно образования и строения межповерхностных областей.

В наших исследованиях мы изменяли степень неподобности двух фаз, находящихся в контакте, добавлением увеличивающихся количеств третьего компонента, растворимого в обеих фазах. Третий компонент выбирали таким образом, чтобы даже в небольших концентрациях он вызывал заметный эффект в отношении образования поверхностей раздела; этот компонент должен растворяться хотя бы в одной из фаз и быть способным к образованию систем, различающихся в различной степени и систематическим образом от выбранной для сравнения системы. Как различные добавляемые количества, так и различное химическое строение добавляемых компонентов влияют на отношение молекулярных разновидностей и их ориентировку в поверхности раздела, а также на толщину переходного слоя. По мере того как подобность двух фаз, а следовательно, и их смешиваемость, увеличивается, возрастает толщина переходного слоя, и вместе с тем понижается свободная межповерхностная энергия. Определения, проводимые в достаточно широком диапазоне температур, при условиях, мало различающихся от опытов к опытам, позволили выяснить влияние второго фактора, определяющее наличие поверхностей раздела, а именно кинетического движения молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью проведения комплексного изучения межповерхностной активности [1], была исследована поверхность раздела систем, состоящих из воды и чистого *о*-ксилола, а также содержащих примеси от 0,3 до 40% этилового, пропилового, бутилового, амилового, гексилового, октилового, цетилового спиртов и *о*-крезола. Мы использовали тридистиллированную воду, а чистота *о*-ксилола, а также этилового, пропилового, бутилового, амилового, гексилового и октилового спиртов, была проверена рефрактометрическим способом; *о*-крезол дистиллировали непосредственно перед употреблением.

Следует отметить, что до настоящего времени исследования относительно влияния спиртов с небольшим молекулярным весом на поверхности раздела масло/вода, как правило, проводились лишь при одной температуре [2], так что нельзя было получить никаких сведений относительно изменения энтропии и энтальпии.

В нашей работе [3] определения проводились через промежутки в 5°, в температурном интервале 25—80°C. Термостатирование позволяло добиться точности ± 0,05°C.

Межповерхностное натяжение мы измеряли при помощи приспособления собственной конструкции и добились точности, равной ± 0,01 дин/см. Принимая во внимание показания наших предварительных опытов, а именно, что в случае исследованных нами систем, водная фаза лучше смачивает стекло, чем органическая, мы выбрали водную фазу в качестве образующей капли жидкости. Так как во всех системах эта фаза является наиболее плотной, опыты проводились таким образом, чтобы капли образовались сверху вниз, при одинаковом гидроста-

тическом давлении для всех исследованных случаев. Полученные значения представляют собой значения равновесные, как с точки зрения распределения спирта между двумя фазами, так и с точки зрения образования поверхности раздела, так что все определения удалось воспроизвести с точностью, соответствующей единичному опыту.

Ввиду того, что плотности двух находящихся в контакте фаз являются явными переменными в уравнении межповерхностного натяжения, их определяли для всех исследованных систем; с этой целью мы выделили пары соответствующих жидкостей, после взаимного насыщения при каждой из исследованных температур.

Термодинамические функции образования трехкомпонентных систем относили к соответствующим значениям, полученным для систем, состоящих из пар тех же компонентов, для того чтобы иметь возможность проследить роль каждого компонента в отдельности, при образовании поверхности раздела и на ее строение.

В случае систем, к которым добавляли этиловый и пропиловый спирты (полностью смешивающиеся с водой), а также в случае систем, содержащих цетиловый спирт (твердое вещество), изменение термодинамических функций не удавалось определить для поверхности раздела систем, образованных парами вода/спирт. В таких случаях значения термодинамических функций образования трехкомпонентных систем были исследованы только в отношении изменения по сравнению с системой вода/*о*-ксилол, при той же температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

I. МЕЖПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Результаты определений межповерхностного натяжения систем, содержащих *о*-ксилол и различные количества спиртов в воде [3], показывают, что увеличение концентрации добавленного спирта снижает межповерхностное натяжение как в случае растворимых в воде спиртов, так и в случае спиртов, частично смешивающихся с водой или практически нерастворимых в ней. Во всех случаях, наиболее низкие значения межповерхностного натяжения соответствуют системам спирт/вода, взаимно насыщенным, в отсутствии ксилола. Если ассимилировать значения межповерхностного натяжения, выраженные в дин. $см^{-1}$, со значениями свободной межповерхностной энергии, выраженными в эрг. $см^{-2}$, то полученные результаты показывают снижение свободной межповерхностной энергии, по мере возрастания подобности двух жидких фаз, находящихся в контакте; это возрастание подобности повышается с увеличением концентрации третьего компонента, распределяющегося между двумя жидкими фазами. Поверхность раздела спирт/вода, строение которой состоит полностью из полярных молекул, представляет, безусловно, гораздо более низкую свободную энергию, чем

энергия, соответствующая поверхности раздела *о*-ксилол/вода, без добавления спирта, в строение которой входят как неполярные, так и полярные молекулы.

Таблица 1

Межповерхностное натяжение *о*-ксилола, по отношению к воде

Темп., °C	25	30	35	40	45	50
Межповерхностное натяжение дин. $см^{-1}$	28,60	28,20	27,77	27,72	27,77	28,05
Темп., °C	55	60	65	70	75	80
Межповерхностное натяжение дин. $см^{-1}$	28,43	28,62	29,07	29,48	30,13	30,78

При исследовании изменения межповерхностного натяжения системы *о*-ксилол/вода в зависимости от температуры можно констатировать наличие минимума в области 35—45°C. Начиная с 45°C межповерхностное натяжение, а следовательно, и свободная энергия, соответствующая поверхности раздела, заметно возрастает с повышением температуры. Наличие указанного минимума можно было бы объяснить антагонистическим действием двух факторов, которые мы считаем решающими при определении характеристик поверхностей раздела: молекулярное термическое движение и степень неподобности молекул, составляющих фазы, находящиеся в контакте. С одной стороны, при повышении температуры усиливающееся термическое движение молекул вызывает увеличение толщины переходного слоя и, таким образом, переход между двумя жидкими фазами становится менее резким, а свободная межповерхностная энергия уменьшается. С другой стороны, водная фаза представляет специфическую структурную задачу. Была предложена [4] гипотеза, согласно которой при температуре около 25—40°C происходит как бы расстраивание упорядочения псевдокристаллических образований воды; эта температурная область накладывается на область аномалии термических изменений межповерхностной свободной энергии. В настоящем случае можно предположить, что расстраивание псевдокристаллических образований освобождает диполи воды, из которых они состояли; таким образом, увеличивается число свободных диполей, способных достичь периферийной области, что увеличивает контраст с неполярной фазой (*о*-ксилол) и возрастает свободная межповерхностная энергия. Этот эффект накладывается на противоположный, вызванный термическим молекулярным движением, и потому, что первый из них является более сильным, начиная с 45°C вызывает характерное изменение кривой межповерхностного натяжения, в зависимости от температуры (кривая 1, рис. 1 и 2).

Возрастание свободной межповерхностной энергии в указанном температурном интервале усиливается изгибом водородных связей

[5], которое имеет место в том же интервале. Вместе с тем, изменение теплоемкости воды в зависимости от температуры [6] и изменение ее теплопроводности [7] являются доказательствами структурных изменений воды, начиная с 30°С.

Интерпретация минимума межповерхностной энергии на основании структурных изменений воды подтверждается также влиянием

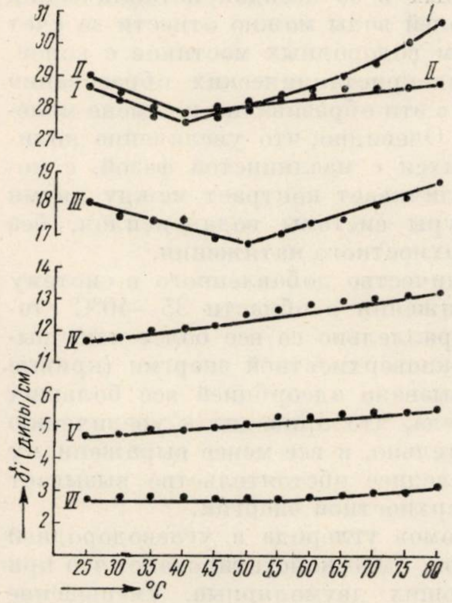


Рис. 1. — Межповерхностное натяжение в зависимости от температуры, для системы вода/о-ксилол+пропиловый спирт.

I Вода/о—ксилол. II Вода/о—ксилол+пропиловый спирт 0,20 М. III Вода/о—ксилол+пропиловый спирт 1,24 М. IV Вода/о—ксилол+пропиловый спирт 2,12 М. V Вода/о—ксилол+пропиловый спирт 4,66 М. VI Вода/о—ксилол+пропиловый спирт 7,40.

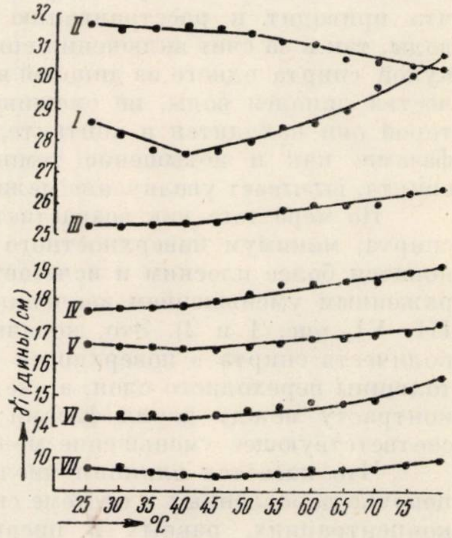


Рис. 2. — Поверхностное натяжение в зависимости от температуры, для системы вода/о-ксилол+октиловый спирт.

I Вода/о—ксилол. II Вода/о—ксилол+октиловый спирт 0,11 М. III Вода/о—ксилол+октиловый спирт 0,34 М. IV Вода/о—ксилол+октиловый спирт 1,36 М. V Вода/о—ксилол+октиловый спирт 2,05 М. VI Вода/о—ксилол+октиловый спирт 2,95 М. VII Вода/октиловый спирт.

добавления спиртов. Действительно, полученные значения показывают, что при прибавлении небольшого количества спирта, межповерхностная энергия возрастает (кривая II, рис. 1, 2). Хотя строение систем вода/спирт не вполне выяснено, а парциальные молярные объемы спиртов в воде представляют выраженные неравномерности, все же можно с достоверностью допустить, что в соответствующих системах протекают два различных явления: связывание молекул спирта путем водородных связей с молекулами воды, а также адсорбция спиртов в поверхностях раздела. Была также предложена гипотеза включения молекул спирта в псевдокристаллические образования диполей воды, в случае очень небольших концентраций спирта [8]. Наблюдаемый в

исследованных нами случаях факт, что добавление спирта в концентрациях, не превышающих 0,2 М, вызывает в системе вода/*о*-ксилол тот же эффект, что и повышение температуры сверх 40°C, то есть приводит к межповерхностному строению, обладающему большей свободной энергией, мог бы являться указанием на то, что добавление небольшого количества спирта, равно как и повышение температуры, приводит к освобождению диполей воды, связанных в ее псевдокристаллических образованиях. Это освобождение диполей воды можно отнести за счет как связывания молекул спирта путем водородных мостиков с водой, что приводит к расстраиванию псевдокристаллических образований воды, так и за счет включения спирта в эти образования и замене молекулой спирта одного из диполей воды. Очевидно, что увеличение количества диполей воды, не смешивающихся с маслянистой фазой, с которой они находятся в контакте, увеличивает контраст между двумя фазами, как и повышение температуры системы вода/*о*-ксилол, без спирта, вызывает увеличение межповерхностного натяжения.

По мере того как возрастает количество добавленного в систему спирта, минимум поверхностного натяжения в области 35—40°C становится более плоским и исчезает, параллельно со все более явно выраженным уменьшением значения межповерхностной энергии (кривые III—VI, рис. 1 и 2). Это, конечно, вызвано адсорбцией все больших количеств спирта в поверхности раздела, что приводит к увеличению толщины переходного слоя, а следовательно, к все менее выраженному контрасту между двумя фазами; последнее обстоятельство вызывает соответствующее уменьшение межповерхностной энергии.

Что касается влияния числа атомов углерода в углеводородной цепочке добавленных к системе спиртов, было констатировано, что при концентрациях, равных и превышающих двумолярные, уменьшение межповерхностного натяжения измеряется в следующем порядке:

спирт: этиловый $<$ пропиловый $<$ бутиловый $>$ амиловый $>$ гексиловый $>$ октиловый $>$ цетиловый;

о-крезол: оказывает влияние, приближающееся к влиянию гексилового спирта.

Из того факта, что этиловый, пропиловый и бутиловый спирты растворимы как в воде, так и в *о*-ксилоле, следует, что из указанных спиртов спирт, содержащий наиболее длинную углеводородную цепочку, а именно бутиловый, образует наиболее толстый переходный слой и, следовательно, вызывает наиболее низкое межповерхностное натяжение.

Начиная с амилового спирта растворимость в воде высших спиртов все более уменьшается, по мере возрастания числа атомов углерода в их цепочке. Поэтому имеет место все более неравномерное распределение добавленного третьего компонента, а количество спирта в маслянистой фазе все возрастает, в ущерб его количеству в водной фазе. Таким образом, добавление высшего спирта не увеличивает подобность двух находящихся в контакте фаз в той же мере, как и добавление низшего спирта; следовательно, высшие спирты не так значительно влияют на уменьшение межповерхностного натяжения.

—

Даже в присутствии третьего компонента, нерастворимого в водной среде, как например цетиловый спирт, все же констатируется изменение межповерхностной энергии вода/ксилол, вызванное адсорбцией примеси на поверхности раздела.

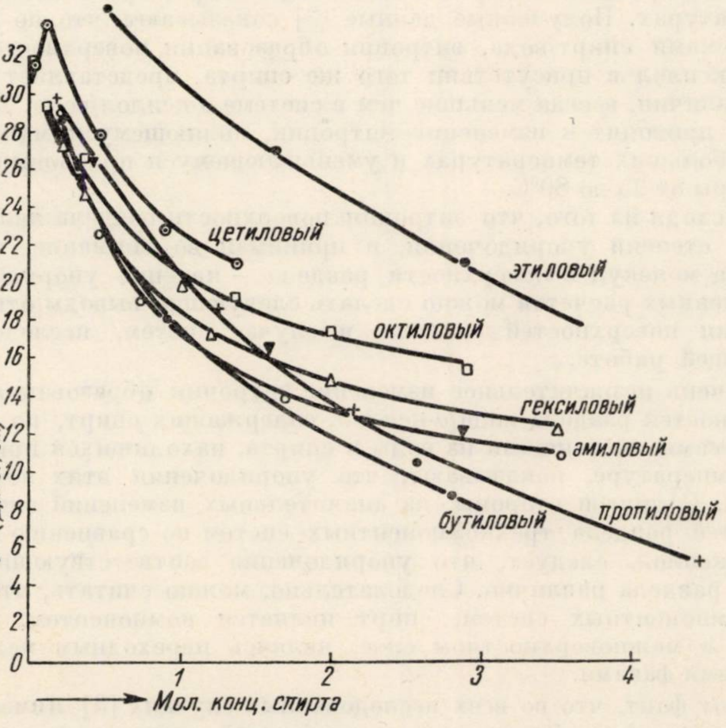


Рис. 3. — Изотермы при 80°C, для межповерхностного натяжения систем вода/*о*-ксилол с добавлением различных спиртов, в возрастающих молярных концентрациях.

Значение свободной межповерхностной энергии комплексных систем вода-ксилол-спирт вытекает из одновременного действия растворимости третьего компонента, в первых двух фазах, из его влияния на строение полярной фазы, из его межповерхностного коэффициента адсорбции, а значит из длины его углеводородной цепочки.

II. ЭНТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Выражение, при помощи которого вычисляли значение энтропии поверхностей раздела, есть уравнение Клапейрона, написанное в двумерном виде; оно основывается на приведении к абсолютной температуре скрытой теплоты образования поверхности раздела. Изменение в зависимости от температуры энтропии поверхности раздела на еди-

ницу площади численно равно изменению межповерхностного натяжения, соответствующему одному градусу тепла.

Изменение энтропии поверхностей раздела вода/*о*-ксилол в присутствии спирта вычисляли как разность из значений энтропии поверхностей раздела вода/*о*-ксилол и вода/спирт, при соответствующих температурах. Полученные данные [3] показывают, что по сравнению с системами спирт/вода, энтропия образования поверхностей раздела вода/*о*-ксилол в присутствии того же спирта, представляет минимальные различия, всегда меньшие чем в системе *о*-ксилол/вода. Добавление спирта приводит к изменению энтропии, являющемуся максимальным при небольших температурах и уменьшающемуся при повышении температуры от 25 до 80°C.

Исходя из того, что энтропия поверхности раздела является указанием степени упорядочения, и принимая во внимание, что ориентировка молекул в поверхности раздела — явление упорядочения, из выполненных расчетов можно сделать следующие выводы относительно строения поверхностей раздела, в случае систем, исследованных в настоящей работе.

Очень незначительное изменение энтропии образования в случае поверхностей раздела вода/*о*-ксилол, содержащих спирт, по сравнению с системами, состоящими из воды и спирта, находящихся при одинаковой температуре, показывают, что упорядочения этих поверхностей сходны. С другой стороны, из значительных изменений энтропий поверхностей раздела трехкомпонентных систем по сравнению с системой вода/*о*-ксилол, следует, что упорядочение соответствующих поверхностей раздела различно. Следовательно, можно считать, что в случае трехкомпонентных систем, спирт является компонентом, накопляющимся в межповерхностном слое, являясь переходным между двумя соседними фазами.

Тот факт, что во всех исследованных случаях [3] изменения значений энтропии образования поверхностей раздела уменьшаются с повышением температуры, показывают, что термическая активность молекул разрушает упорядоченное расположение в поверхности раздела; более полная молекулярная ориентировка имеет место при более низких температурах в более тонких переходных слоях.

Как правило, энтропия поверхностей раздела трехкомпонентных систем больше, чем соответствующих двухкомпонентных систем. Это можно объяснить следующим образом: по сравнению с определенным строением поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей, из которых одна является полярной, а другая неполярной, добавление третьего компонента, который при распределении в двух других фазах увеличивает их подобность, а следовательно, и смешиваемость, приводит к разрушению упорядочения поверхностей раздела.

Исключением указанного выше объяснения является случай прибавления этилового спирта [3], который вызывает уменьшение энтропии поверхности раздела, а следовательно, более полную ориентировку межповерхностного слоя. Это явление может быть отнесено за счет образования полного межповерхностного адсорбционного слоя, сос-

тоящего иэ этилового спирта, который обладает наиболее короткой цепочкой иэ всех добавленных веществ. Действительно, цетиловый спирт, обладающий наиболее длинной цепочкой иэ всех добавленных спиртов, приводит к наибольшему положительному изменению энтропии [3], по-видимому, в результате более подчеркнутого нарушения упорядочения поверхностей раздела вода/*о*-ксилол.

Таблица 2

Изменение энтропии поверхности раздела вода/*о*—ксилол, с добавлением бутилового спирта 10^{-2} эрг. град.$^{-1}$ см$^{-2}$

°C	Концентрация спирта									
	0,20 М		0,32 М		0,90 М		2,55 М		2,83 М	
	*)	**)	*)	**)	*)	**)	*)	**)	*)	**)
30	14	6	14	6	15	7	10	12	12	3
35	13	5	11	3	13	5	10	2	10	2
40	10	4	9	3	10	4	8	2	8	2
45	9	5	8	4	8	4	5	1	6	2
50	8	5	6	4	5	3	3	1	4	2
55	4	4	5	4	4	4	2	1	3	2
60	4	5	5	6	4	4	1	2	2	2
65	4	5	5	6	3	4	1	2	1	2
70	3	5	5	6	2	4	0	2	0	2
75	2	5	4	6	2	4	1	2	−1	2*)
80	1	4	3	6	2	7	2	2	−2	2

*) Изменение энтропии по отношению к межповерхности вода/*о*-ксилол.
**) Изменение энтропии по отношению к межповерхности вода/бутиловый спирт.

Было также констатировано отрицательное изменение энтропии поверхности раздела в случае прибавления *о*-крезола [3]. В этом случае следует также принять во внимание другие факторы . В более сложных органических молекулах термические перемещения вызываются не только молекулой в целом, но и некоторыми радикалами, входящими в ее состав и вибрирующими независимо. Таким образом, возможно, что кинетическая энергия, вызванная указанными радикалами, также участвует в образовании поверхности раздела, так что это образование не сводится к влиянию энергии поступательного движения молекулы в целом. С другой стороны, упорядочение межповерхностной области обусловлено природой периферийных фаз: в случае системы вода/*о*-ксилол, с добавлением *о*-крезола, существует явное структурное сходство добавленной молекулы с молекулами неполярной фазы, что позволяет осуществление межповерхностного распределения, отличное от распределения остальных изученных систем.

Следует отметить наличие выраженного минимума изменения энтропии системы вода/*о*-ксилол, с добавлением 0,1 М цетилового спирта [3], по сравнению с соответствующей бинарной системой. При той же концентрации добавленного цетилового спирта выявляется максимум межповерхностного натяжения, которое было объяснено увеличением числа диполей воды и подчеркиванием контраста между двумя фазами.

Эффект, оказываемый на изменение энтропии поверхности раздела, подтверждает данную интерпретацию, так как в этом случае, хотя и существует третий компонент, все же строение поверхностей раздела трехкомпонентной системы очень близко к строению этой поверхности двухкомпонентной системы, а, следовательно, и энтропии поверхностей раздела должны быть близки между собой, а разница между ними должна быть незначительной.

III. СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Применяя принцип Ле-Шателье и принимая во внимание, что межповерхностное натяжение уменьшается с повышением температуры, следует, что поверхность раздела должна охлаждаться, если ее площадь увеличивается, так как охлаждение приводит к повышению поверхностного натяжения и, таким образом, препятствует увеличению площади.

Тот факт, что для образования поверхности необходим расход тепла, вытекает также из следующего соображения: кинетическая энергия частиц используется для выделения каждой частицы, выходящей из симметрического поля сил массы жидкости, преодолевая притяжение одинаковых с нею частиц, окружающих ее со всех сторон; подобная частица попадает в дисимметрическое строение поверхности раздела. Таким образом, часть кинетической энергии превращается в потенциальную, в скрытую теплоту образования поверхности раздела.

При помощи уравнения Клапейрона, написанного в двумерном виде, была рассчитана скрытая теплота образования поверхности раздела для изученных систем, в температурном интервале от 25 до 80°C; затем, для каждой из рассмотренных температур, была установлена разница между скрытой теплотой образования трехкомпонентных систем с такой же теплотой для систем, образованных из соответствующих пар компонентов [3].

Было установлено, что изменение скрытой теплоты образования поверхности раздела трехкомпонентных систем всегда больше, по сравнению с системой вода-*о*-ксилол, чем по сравнению с системой вода-спирт; это еще раз доказывает, что строение поверхности раздела трехкомпонентных систем ближе к строению подобной поверхности для системы спирт-вода, чем для системы *о*-ксилол-вода, или, другими словами, что добавленный спирт накопляется в поверхности раздела (см. таблицу 3).

Значения скрытой теплоты образования поверхности раздела трехкомпонентных систем, как правило, ниже, чем соответствующие значения для систем двухкомпонентных; это означает, что для образования поверхности раздела в случае трехкомпонентных систем необходимо затратить гораздо меньше энергии, чем в случае двухкомпонентных — *о*-ксилол/вода или спирт/вода. Объяснение этого явления заключается в воздействии молекулярного строения третьего компонента, который, благодаря своей амфипатической природе, представляет в

Таблица 3

Изменение скрытой теплоты образования поверхности раздела системы вода/*о*–ксилол, с добавлением бутилового спирта, эрг. см$^{-2}$

°C	Концентрация спирта									
	0,20 M		0,32 M		0,90 M		2,55 M		2,83 M	
	*)	**)	*)	**)	*)	**)	*)	**)	*)	**)
30	−43	−20	−41	−11	−45	−22	−40	− 5	−35	−11
35	−42	−17	−36	−10	−41	−16	−33	− 8	−33	− 8
40	−31	−13	−27	−10	−29	−12	−24	− 6	−23	− 6
45	−29	−17	−26	−14	−25	−13	−17	− 5	−19	− 7
50	−25	−18	−21	−15	−17	−11	−10	− 5	−14	− 8
55	−20	−19	−19	−16	−13	−13	− 5	− 5	− 9	− 8
60	−15	−18	−18	−21	−10	−13	− 3	− 6	− 5	− 8
65	−12	−18	−16	−21	− 8	−14	− 2	− 7	− 3	− 9
70	−11	−19	−15	−24	− 7	−16	0	− 8	− 1	− 9
75	− 6	−18	−12	−25	− 4	−17	3	− 9	2	−10
80	− 3	−19	− 9	−25	− 1	−18	5	−10	5	−10

*) Изменение скрытой теплоты образования поверхности раздела вода/*о*–ксилол.
**) Изменение скрытой теплоты образования поверхности раздела вода/бутиловый спирт.

своей молекуле как гидрофильную, так и липофильную группу. Таким образом, процесс образования поверхности раздела облегчен совместным растворением третьего компонента в двух других фазах и поэтому нет надобности в таком же количестве энергии как в случае двухкомпонентных систем. Отрицательная разница, даже по сравнению с системами спирт/вода, которую мы констатировали экспериментальным путем, показывает на то, что наличие неполярной фазы способствует прониканию спирта к поверхности раздела, образуя адсорбционные межповерхностные слои и облегчает, таким образом, процесс образования поверхности раздела.

С возрастанием температуры это отрицательное изменение скрытой теплоты по сравнению с системой *о*-ксилол/вода становится меньшим, а в некоторых случаях даже переходит в область положительных значений. Больший расход энергии, необходимой для процесса образования поверхности раздела при высоких температурах, можно объяснить тем, что повышение температуры, благодаря усиленному термическому движению, затрудняет упорядочение амфипатических молекул в периферийном слое.

По сравнению с поверхностью раздела спирт/вода, изменение скрытой теплоты образования поверхностей раздела трехкомпонентных систем представляет, в случае высших спиртов и *о*-крезола, значения, понижающиеся с повышением температуры [3]. Таким образом, при высоких температурах, образование поверхности раздела спирт/вода требует израсходования большей энергии, чем образование поверхности раздела *о*-ксилол/вода, с добавлением соответствующего спирта. Наличие неполярной фазы облегчает образование поверхности раздела, как уже было показано, а с другой стороны, увеличение с температурой

растворимости спиртов в воде играет значительную роль в определении значения скрытой теплоты образования поверхности раздела вода/спирт.

В случае добавления цетилового спирта 0,1 М [3] было констатировано, как и для энтропии и свободной межповерхностной энергии той же системы, наличие ряда аномальных значений, вызванных, повидимому, теми же причинами, как и указанные явления, рассмотренные в случае данной системы.

Добавление *о*-крезола 0,36 М приводит также к наличию ряда аномальных значений изменения скрытой теплоты образования поверхности раздела [3]; это можно поставить в связь с различной ориентировкой бензолового кольца на поверхности воды, в случаях небольших концентраций крезола [9]; при малых концентрациях бензоловое кольцо располагается параллельно поверхности воды, но, по мере того как концентрация крезола возрастает, это кольцо образует все большие углы с поверхностью, на которой оно располагается метиловыми гидрофобными группами наружу.

В зависимости от длины цепочки влияние спиртов проявляется в том же порядке, как и в случае снижения межповерхностного натяжения, причем добавление бутилового спирта вызывает наиболее значительный эффект (таблица 3). Тот факт, что в случае трехкомпонентных систем, содержащих бутиловый спирт, была констатирована наибольшая отрицательная разница для скрытой теплоты образования поверхности раздела по сравнению с двухкомпонентными системами без добавления спирта, а также по сравнению с эффектом, вызванным остальными изученными спиртами, является еще одним аргументом (кроме рассмотренного для межповерхностного натяжения) в пользу легкости образования переходного слоя при помощи бутилового спирта.

IV. ЭНТАЛЬПИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

В то время как скрытая теплота образования поверхности раздела для одной и той же системы зависит от соответствующей температуры, энтальпия зависит от строения поверхности раздела, а именно: как от химической природы ее компонентов, так и от их ориентировки. Общая энергия поверхности раздела остается почти без изменения при возрастании температуры, так как природа межповерхностной области данной системы не изменяется; незначительное изменение энтальпии с возрастанием температуры вызвано облегчением диффузии третьего компонента. С другой стороны, потенциальная энергия поверхности раздела возрастает с температурой пропорционально значениям последней, а поэтому свободная энергия, то есть межповерхностное натяжение, представляющее разность между энтальпией и скрытой теплотой, уменьшается с повышением температуры.

При расчете изменения энтальпии поверхности раздела трехкомпонентных систем, по сравнению с энтальпией такой же поверхности двухкомпонентных систем, образованных соответствующими парами

данных компонентов при той же температуре, было констатировано, что во всех случаях, изменение по сравнению с системой спирт/вода меньше, чем по сравнению с системой *о*-ксилол/вода; это означает, что строение поверхности раздела трехкомпонентных систем приближается к строению поверхности раздела систем спирт/вода больше, чем систем *о*-ксилол/вода; другими словами, наличие спиртового межповерхностного адсорбционного слоя подтверждается также и этим путем.

По сравнению с системой *о*-ксилол/вода, энтальпия поверхности раздела трехкомпонентных систем ниже; разность увеличивается с возрастанием температуры. По сравнению с системами спирт/вода, энтальпия трехкомпонентных систем больше; с повышением температуры разность также уменьшается. Эти разности вызваны химической природой групп, входящих в состав поверхности раздела; что касается теплового эффекта, возможно, что повышение температуры, увеличивая растворимость спиртов в водной и маслянистой фазах, тем самым облегчает диффузию третьего компонента из поверхности раздела, и, таким образом, ее энтальпия меньше отличается от энтальпии системы вода/*о*-ксилол, чем при более низких температурах.

Таблица 4

Изменение энтальпии поверхности раздела вода/о–ксилол с добавлением бутилового спирта, эрг. см$^{-2}$

°C	Концентрация спирта									
	0,20 М		0,32 М		0,90 М		2,55 М		2,83 М	
	*)	**)	*)	**)	*)	**)	*)	**)	*)	**)
30	−45	5	−47	3	−59	−9	−57	1	−56	−5
35	−43	8	−41	10	−54	−3	−54	0	−53	−2
40	−32	12	−32	11	−49	−6	−42	1	−43	0
45	−30	8	−30	7	−38	0	−36	2	−39	−1
50	−25	7	−26	6	−30	2	−29	3	−34	−2
55	−20	14	−24	10	−26	0	−24	3	−29	−2
60	−16	8	−22	1	−23	0	−22	2	−26	−2
65	−13	8	−20	2	−22	0	−21	0	−24	−2
70	−12	7	−20	1	−21	−1	−20	0	−22	−3
75	− 8	8	−17	0	−18	1	−17	−1	−19	−3
80	− 5	8	−14	0	−15	−1	−15	−2	−17	−4

*) Изменение энтальпии по сравнению с поверхностью раздела вода/о-ксилол.

**) Изменение энтальпии по сравнению с поверхностью раздела вода/бутиловый спирт.

Добавление бутилового спирта (см. табл. 4) оказывает наибольшее влияние на уменьшение общей энергии систем с добавлением спирта; этот эффект совпадает с эффектом, который был констатирован при изучении межповерхностного натяжения и скрытой теплоты, что также является доказательством того, что межповерхностная адсорбция бутилового спирта больше чем других добавок.

Подобным же образом, добавление небольших количеств *о*-крезола [3] указывает на то, что по сравнению с другими концентрациями *о*-крезола межповерхностное строение различается настолько, что

активные группы, определяющие значения общей энергии, должны быть иными. Если принять гипотезу расположения бензолового цикла параллельно поверхности [9], подобными группами являются двойные связи, в отличие от метиловых групп, определяющих значение энтальпии при больших концентрациях; в последнем случае значения межповерхностной энтальпии действительно приближаются к значениям, соответствующим системам с добавлением парафиновых спиртов, у которых межповерхностно-активная группа — радикал метил.

ВЫВОДЫ

Значения межповерхностного натяжения систем вода/*о*-ксилол, с добавлением различных спиртов и *о*-крезола, а также исследование изменения энтропии, энтальпии и скрытой теплоты образования поверхности раздела можно объяснить изменением толщины переходного слоя, изменением соотношения между химическими соединениями, входящими в строение поверхности раздела, и их различной ориентировкой.

Изменение строения воды в зависимости от температуры является также решающим фактором при определении функции, характеризующей поверхность раздела.

Представлена в редакцию 18 февраля 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Лазарев, Ж. неорг. хим., *3*, 2342 (1958).
2. F. E. Bartell, J. K. Davis, J. phys. Chem., **45**, 1321 (1941); E. Hutchinson, D. Randall, J. Colloid. Sci., **7**, 151 (1952).
3. Y. Davidescu, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **10**, 117 (1962).
4. F. S. Fests, D.J.G. Ives, J. chem. Soc. (London), 2798 (1956).
5. J. Lennard-Jones, J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., **A 205**, 155 (1951).
6. D. C. Ginnings, G. T. Furukawa, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 522 (1953).
7. В. П. Фронтасьев, Докл. Акад. наук СССР, **111**, 1014 (1956).
8. F. Franks, D.J.G. Ives, J. chem. Soc. (London), 741 (1960).
9. E. Angelescu, Y. Davidescu, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **6**, 213 (1958); Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **3**, 101 (1958).

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

II. СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА *о*-КСИЛОЛ/ВОДА

ИВЕТТ ДАВИДЕСКУ

Академия РНР

Институт химических исследований

Секция физической химии

Был изучен эффект, вызванный одновременным наличием стеарата магния и спиртов, на поверхность раздела *о*-ксилол/вода, путем исследования изменения свободной энергии энтропии, энтальпии и скрытой теплоты образования соответствующей поверхности раздела. Полученные значения показывают, что наличие мыла вызывает значительный синергетический эффект, маскируя в то же время влияние других добавок.

В продолжение исследований относительно строения поверхностей раздела [1], была изучена роль добавления вещества, способного образовать коллоидные частицы, а именно стеарата магния. Мы сочли, что исследование поверхности раздела, образованной водой и органическими растворами солей жирных кислот, может дать сведения относительно строения гидрозолей солей тех же жирных кислот, так как в обоих случаях явление скопления в поверхности раздела и ориентировки растворенного мыла происходит при контакте между водной и углеводородной фазами.

Принимая во внимание, что в случае коллоидных мицелл, образованных солями жирных кислот (среда дисперсии — вода), углеводородная гидрофобная и олеофильная цепочка ориентируется вовнутрь коллоидной частицы и, следовательно, окружена углеводородной средой молекул мыла, следует изучить поверхность раздела, соответствую-

щую, в пределе экспериментальных возможностей, поверхности раздела мицелла/среда дисперсии, т.е. поверхности раздела, образованной молекулами мыла, растворенными в органической среде дисперсии и ориентированными при контакте с водой. Для осуществления подобной поверхности раздела было необходимо использовать амфипатическое поверхностно-активное вещество, способное образовать мицеллярные ассоциации, растворимое в органической среде и нерастворяющееся или малорастворяющееся в воде и которое было бы очень сходным с точки зрения химического состава с теми веществами, чьи мицеллярные ассоциации в водной среде были нами изучены в отношении их межповерхностной активности [2].

Вещества, исследованные с указанной выше точки зрения, являлись солями жирных кислот с моновалентными катионами, которые, благодаря ионным связям, растворимы в полярных растворителях и таким образом спонтанно дают гидрозоли.

Используемым в данной работе веществом, выбранным так, чтобы соответствовать всем указанным требованиям, был стеарат магния, анион которого с химической точки зрения одинаков с анионом коллоидных частиц изученных гидрозолей, а катион которого многовалентен, связан ковалентными внутримолекулярными связями так, что соответствующая соль растворима в неполярных растворителях, образуя органозоли, а также практически не растворима в воде.

Для более точного изучения вопроса, как присутствие мыла определяет строение и образование поверхности раздела, была изучена поверхность раздела органического раствора стеарата магния по отношению к воде, изменяя постепенно степень неподобности обеих контактных фаз прибавлением разных количеств спиртов, частично или все цело смешивающихся с одной из двух наличных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Была исследована поверхность раздела системы вода/раствор стеарата магния в *о*-ксилоле: концентрация стеарата магния была 0,001 м; 0,005 м; 0,01 м и 0,015 м; бóльшие концентрации мыла не смогли быть изучены, так как происходит его осаждение в присутствии водной фазы; такое же выделение соли магния происходит и при температурах ниже 60°C, а также и в случае меньших концентраций, изученных нами. Эти системы были исследованы и в присутствии добавок этилового, пропилового, бутилового, амилового, гексилового, октилового, цетилового спиртов и *о*-крезола. Для каждой из этих добавок было изучено несколько систем, для которых концентрации спирта, и соответственно крезола, находились в пределах 1,5 — 50% [3].

Использованный стеарат магния был фабрикации Мерка; чистота *о*-ксилола, а также и этилового, пропилового, бутилового, амилового, гексилового и октилового спиртов была проверена рефрактометрически; *о*-крезол дистиллировали перед использованием; в наших опытах мы применяли тридистиллированную воду. Определения были сделаны

через каждые 10°C в интервале температуры между 40° и 80°C. Термостатирование давало точность ± 0,05°C.

Прибор собственной конструкции для определения межповерхностного натяжения позволил выполнить измерения очень большой чувствительности для очень малых натяжений, достигнувших значений около 0,1 дин/см с точностью в ± 0,0005 дин/см.

Экспериментальные условия были одинаковы с условиями, описанными в сообщении относительно изучения поверхностей раздела вода/*о*-ксилол с примесью спирта [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. МЕЖПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Результаты измерений межповерхностного натяжения (таблица 2) показывают, что присутствие стеарата магния понижает в десятки раз свободную энергию поверхности раздела вода/*о*-ксилол.

Таблица 1

Межповерхностное натяжение по сравнению с водой раствора стеарата магния 0,01 M в *о*—ксилоле. дин. см$^{-1}$

При:		Температура, °C			
вещество	молярная концентрация	50	60	70	80
1	2	3	4	5	6
Этиловый спирт	0,61	—	—	—	1,408
	2,07	—	—	—	1,237
	3,15	—	—	0,856	1,080
	6,47	—	—	0,624	0,673
	7,89	—	0,519	0,528	0,567
Пропиловый спирт	0,40	—	—	1,309	1,385
	0,80	—	—	1,147	1,205
	1,59	—	—	0,765	1,014
	2,73	0,330	0,439	0,573	0,808
	5,40	0,220	0,280	0,363	0,475
	9,55	0,146	0,164	0,180	0,226
Бутиловый спирт	0,22	—	—	1,089	1,247
	0,53			0,960	1,225
	1,57	0,521	0,611	0,728	0,903
	1,79	0,652	0,726	0,849	1,013
	2,58	0,566	0,632	0,690	0,781
	5,18	0,490	0,530	0,573	0,608

Продолжение таблицы I

При:		Температура °С			
вещество	молярная концентрация	50	60	70	80
1	2	3	4	5	6
Амиловый спирт	0,26			1,093	1,168
	0,97		0,776	0,898	1,040
	1,97	0,744	0,806	0,858	0,931
	0,91	0,779	0,846	0,902	0,910
Гексиловый спирт	0,22			1,157	1,279
	0,55			1,039	1,164
	1,36		0,913	1,026	1,153
	1,39	0,831	0,907	0,975	1,124
	2,45	0,958	1,023	1,075	1,110
Октиловый спирт	0,37		1,164	1,362	1,480
	0,92	0,937	1,092	1,197	1,392
	1,07	0,968	1,131	1,246	1,401
	1,73	1,059	1,157	1,240	1,342
	2,45	1,109	1,203	1,266	1,300
Цетиловый спирт	0,14				1,539
	0,27			1,351	1,482
	0,58				1,539
о-крезол	0,14				1,368
	0,30			1,078	1,240
	0,64			0,910	0,921
	1,44		0,819	0,853	0,912
	2,34		0,715	0,786	0,882

Таблица 2

Изменение термодинамических функций образования поверхности раздела, по сравнению с водой, растворов стеарата магния 0,01 М в *о*-ксилоле, с различными добавками при 70–80 °С

При:				
вещество	молярная концентрация	ΔS 10^{-3} эрг. градус$^{-1}$ см$^{-2}$	Δl эрг. см$^{-2}$	ΔH эрг. см$^{-2}$
—	—	−3,6	1,27	0,34
Этиловый спирт	3,15	22,4	−7,91	−6,83
	6,47	4,9	−1,73	−1,06
	7,89	4,8	−1,69	−1,13
Пропиловый спирт	0,40	7,6	−2,68	−1,30
	1,59	24,9	−8,79	−7,78
	2,73	15,9	−5,61	−4,80
	5,40	11,2	−3,95	−3,48
	9,55	2,2	−0,78	−0,55

Продолжение таблицы 2

При: вещество	При: молярная концентрация	ΔS 10^{-3} эрг. градус$^{-1}$ см$^{-2}$	ΔI эрг. см$^{-2}$	ΔH эрг. см$^{-2}$
—	—	−3,6	1,27	0,34
Бутиловый спирт	0,22	15,8	−5,58	−4,33
	0,53	26,5	−9,36	−8,13
	1,57	12,7	−4,48	−3,58
	1,79	12,0	−4,23	−3,22
	2,58	7,2	−2,54	−1,76
	5,18	3,5	−1,23	−6,28
Амиловый спирт	0,26	7,5	−2,65	−1,48
	0,97	13,2	−4,66	−3,62
	1,97	6,2	−2,19	−1,26
	2,91	7,3	−2,58	−1,63
Гексиловый спирт	0,22	12,2	−4,31	−3,03
	0,55	12,5	−4,41	−3,25
	1,36	12,0	−4,23	−3,08
	1,39	9,7	−3,42	−2,30
	2,45	7,1	−2,68	−1,57
Октиловый спирт	0,92	0,02	−5,37	−3,97
	1,07	0,01	−5,08	−3,68
	1,73	0,01	−3,31	−1,98
	2,45	0,01	−2,96	−1,60
о-крезол	0,30	0,02	−5,72	−4,48
	0,64	0,00	−0,39	−0,53
	1,44	0,00	−1,62	−0,71
	2,34	0,01	−2,97	−2,08

Одновременное присутствие стеарата магния и некоторых спиртов производит ярко выраженный синергетический эффект на понижение межповерхностного натяжения, причем значения, представленные сложными системами вода/*о*-ксилол со стеаратом магния и примесью спирта (таблица 1) намного более понижены, чем значения, представленные системами вода/*о*-ксилол с примесью спиртов (рис. 1, 2), а также чем значения, соответствующие поверхности раздела вода/*о*-ксилол со стеаратом магния без каких-либо примесей спирта [1]. По сравнению с поверхностью раздела вода/*о*-ксилол, значения межповерхностного натяжения сложных систем понижены в некоторых случаях до 300 раз.

Этот синергетический эффект подчеркивается по мере того, как растет концентрация соответствующих веществ, прибавленных к системе вода/*о*-ксилол (рис. 3).

Относительно все более подчеркнутого влияния на снижение межповерхностного натяжения возрастающих концентраций спирта,

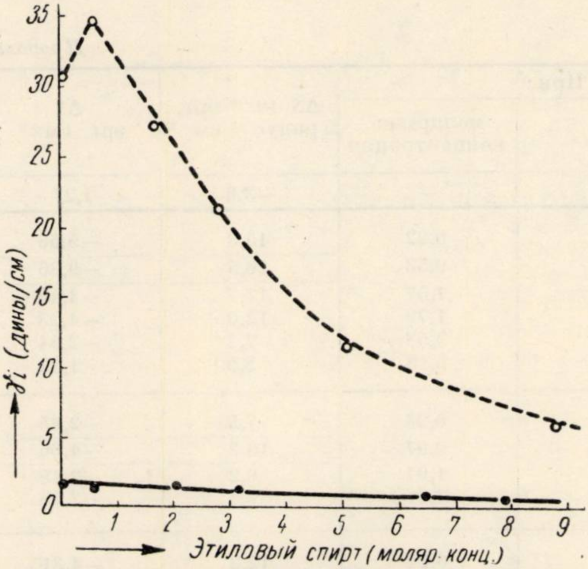


Рис. 1. — Синергетический эффект на понижение межповерхностного натяжения по сравнению с водой 80°С

——— Стеарат магния 0,01 М в *о*-ксилоле с добавкой этилового спирта

.... *о*-ксилол с добавкой этилового спирта

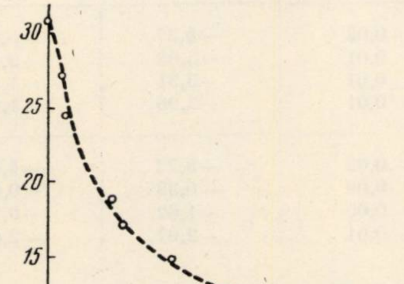


Рис. 2. — Синергетический эффект на понижение межповерхностного натяжения по сравнению с водой 80°С

——— Стеарат магния 0,01 М в *о*-ксилоле с добавкой гексилового спирта

.... *о*-ксилол с добавкой гексилового спирта

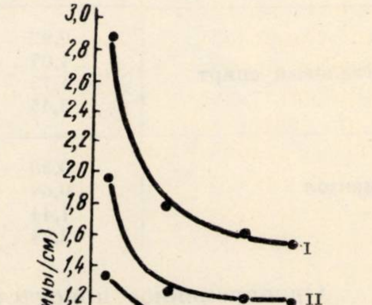


Рис. 3. — Влияние концентрации на межповерхностное натяжение по сравнению с водой 80°С

I. Стеарат магния в *о*-ксилоле. II Стеарат магния в *о*-ксилоле с добавкой пропилового спирта 0,86 М. III Стеарат магния в *о*-ксилоле с добавкой пропилового спирта 1,90 М.

было показано, что явление может быть объяснено ростом подобности обеих наличных фаз [1]. То, что явление происходит и в присутствии стеарата магния, является лишним доказательством гипотезы, высказанной по поводу действия спиртов на поверхность раздела вода/*о*-ксилол [1].

Однако, сложные системы, содержащие также и стеарат магния, представляют в некоторых случаях максимум межповерхностного натяжения в зависимости от концентрации (таблица 1: выделенные значения). Таким образом, рост концентрации спиртов с углеводородной цепочкой, содержащей не менее четырех атомов углерода, вызывает рост свободной энергии поверхности раздела. Интервал молярных концентраций, в котором проявляется рост свободной энергии поверхности раздела, одинаков для спиртов с 4, 5, 6 и 8 атомами углерода в цепочке. Но, в то время как для бутилового спирта этот максимум сохраняется при всех изученных температурах, в случае амилового, гексилового и октилового спиртов максимум межповерхностного натяжения исчезает при 80°C. Прибавление этилового и пропилового спиртов или *о*-крезола не вызывает повышения свободной энергии поверхности раздела систем с соответствующими концентрациями.

Подчеркнутое понижение межповерхностного натяжения, вызванное присутствием стеарата магния, очень интересно, так как обе конечные группировки этого вещества гидрофобны: радикал метил и карбоксильная группировка, салифицированная многовалентным катионом. Таким образом, магниевая соль стеариновой кислоты, хотя и нерастворима в водной фазе, все же сильно действует в поверхности раздела вода/*о*-ксилол, так как только так можно объяснить заметное понижение межповерхностного натяжения обеих наличных фаз. Отсюда вытекает, что и действие мыла в поверхности раздела вода/*о*-ксилол облегчено присутствием спирта.

Таким образом, чем больше концентрация добавленного спирта, тем ниже температура, при которой сохраняется поверхность раздела по отношению к воде сложной системы *о*-ксилол — стеарат магния — спирт без осаждения мыла (таблица 1). С другой стороны, в случае системы *о*-ксилол-стеарат магния без добавления спирта, поверхность раздела жидкость/жидкость сохраняется только при очень высоких температурах и происходит осаждение стеарата при контакте с водной фазой при более пониженных температурах. Можно вывести, что противосвертывающее действие спирта сходно с действием термического движения, препятствующего присоединению молекул стеарата, так что не происходит его осаждения в поверхности раздела. Возможно, что образование комплексов сольватации со спиртом является той причиной, которая препятствует присоединению молекул стеарата и образованию осадка. Образование комплексных структур стеарата магния, сольватированного спиртом, может также объяснить сильное синергетическое действие на понижение межповерхностного натяжения. Действительно, скопление нескольких молекул спирта вокруг частицы стеарата может создать сильно амфипатическое строение с большим числом гидрофильных (гидроксилы спиртов) и липофильных группиро-

вок (метилы спиртов и стеарата), чем в случае единичной молекулы спирта. Эти комплексные строения накопляются в поверхности раздела вода/*о*-ксилол, благодаря их амфипатическому характеру, образуя таким образом постепенный переход между фазой полярной и неполярной жидкости, так что свободная энергия соответствующей поверхности раздела значительно понижается.

Принимая во внимание, что и единичные молекулы спирта поверхностно активны, следует, что при конкурентном действии, они заменяются в межповерхностном слое комплексными частицами стеарата, сольватированного спиртом. Строение стеарат-спирт межповерхностного слоя выявляется и тем, что присутствие стеарата совершенно маскирует характерную кривую поглощения межповерхностного натяжения спирта (рис. 1 и 2).

При помощи этой гипотезы можно объяснить и максимум свободной энергии поверхности раздела, о котором говорилось выше. Действительно, по сравнению с системами, не содержащими стеарата магния [1], максимум свободной энергии поверхности раздела проявляется в присутствии мыла в области концентрации, в 10 раз большей. Этот максимум соответствует одному и тому же числу молекул спирта, независимо от природы спирта. Это означает, что рост межповерхностного натяжения, достигнутый освобождением диполей воды из их псевдокристаллических образований, происходит при более повышенной концентрации в тех случаях, когда в системе находится также и стеарат. Только когда заканчивается сольватация мыла спиртом и когда молекулы спирта становятся свободными для того, чтобы влиять на псевдокристаллические образования водной среды, может происходить выявление разницы поляризации двух смежных фаз, что выражается ростом межповерхностного натяжения.

Тот факт, что максимум межповерхностного натяжения исчезает при 80°C, объясняется термическим возбуждением, которое уменьшает разницу поляризации двух смежных фаз. Отсутствие максимума в случае систем с добавлением этилового и пропилового спиртов и ортокрезола также является результатом уменьшения неподобности обеих фаз, как следствие массивного растворения примеси, не только в неполярной, но и в полярной фазе.

Понижение поверхностного натяжения, вызванное стеаратом, при отсутствии какой-либо примеси, проявляющееся только при повышенных температурах [3], может являться результатом условий равновесия гидролиза, различных в зависимости от условий в жидкой фазе; как было показано для крезолов [4], в поверхностях раздела может произойти форсирование гидролиза.

Эффект температуры на межповерхностное натяжение изученных в данной работе систем во всех случаях одинаков: межповерхностное натяжение повышается с повышением температуры [3]. Хотя этот экспериментальный результат противоположен обычному явлению понижения межповерхностного натяжения с повышением температуры, все же его можно легко объяснить при помощи гипотезы межповерхностной адсорбции комплексов сольватации. Действительно, известно, что соль-

ватация понижается с повышением температуры; таким образом, уменьшается число сильно амфипатических сложных частиц, одновременно с повышением температуры, и понятно, что поверхно-стноактивный эффект понижается. Добавочным аргументом в пользу данного объяснения является изучение случая, в котором к системе не добавляли спирта [3], а значит и не образовалось комплексных частиц сольватации;

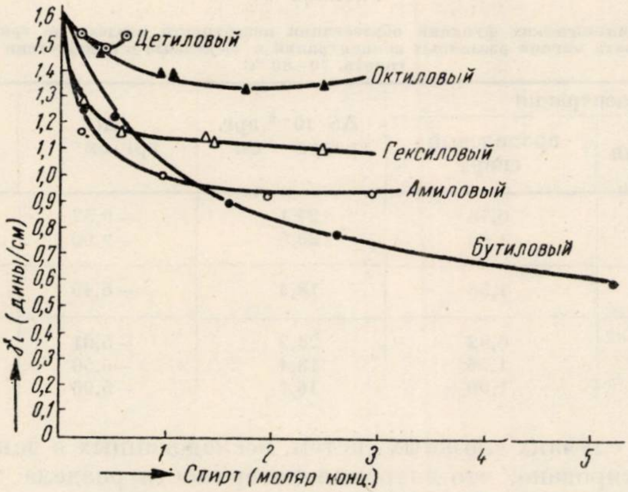


Рис. 4. — Влияние длины цепочки спирта на межповерхностное натяжение по сравнению с водой 80°C
Стеарат магния 0,01 М в *о*-ксилоле с добавкой спиртов

в этом случае межповерхностное натяжение понижается с повышением температуры, как и во всех обычных случаях, известных из литературы.

Длина углеводородной цепочки спирта, добавленного к системе, также влияет на значение свободной межповерхностной энергии (рис. 4). Как правило, замечено, что для бутилового, амилового, гексилового, октилового и цетилового спиртов, одновременно с ростом числа атомов углерода в цепочке, то есть с понижением растворимости спирта в воде, понижается и синергетический эффект. Для этилового, пропилового спиртов, для *о*-крезола, а также для бутилового спирта в концентрациях ниже 2 м, эффект является результатом действия нескольких факторов, из которых главнейшие: растворимость добавленного спирта в обеих смежных фазах, степень сольватации мыла в случае данного спирта, влияние спирта на строение полярной фазы.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

С целью получения более точной характеристики способа образования и строения поверхностей раздела, образованных водой и растворами стеарата магния в *о*-ксилоле с добавлением спирта, были вычислены

изменения энтропии (ΔS), общей межповерхностной энергии (ΔH) и скрытой теплоты образования поверхности раздела (Δl) в том случае, когда данная система переходит от 70° до 80°С (таблицы 2 и 3).

Эти функции были вычислены таким же образом, как и в случае поверхностей раздела вода/*о*-ксилол с добавлением спиртов [1].

Таблица 3

Изменение термодинамических функций образования поверхности раздела по сравнению с водой, растворов стеарата магния различных концентраций в *о*-ксилоле в присутствии пропилового спирта, 70–80 °С

Концентрация		ΔS 10^{-3} эрг. градус$^{-1}$ см$^{-2}$	Δl эрг. см$^{-2}$	ΔH эрг. см$^{-2}$
стеарат магния	пропиловый спирт			
0, 0 0 1	0,76	27,1	−9,57	−7,60
	1,85	25,5	−9,00	−7,67
0, 0 0 5	1,56	18,4	−6,49	−5,46
0, 0 1 5	0,92	24,2	−5,01	−3,81
	1,56	18,4	−6,50	−5,47
	1,90	16,9	−5,96	−5,09

Во всех случаях сложных систем, исследованных в данной работе, было констатировано, что энтропия поверхности раздела данных систем растет, при повышении температуры от 70 до 80°С; считая энтропию мерой степени порядка поверхности раздела, следует, что ориентировка адсорбционного межповерхностного слоя лучше выражена при более низких температурах, так как термическое движение разрушает упорядоченное строение поверхности раздела.

Тот факт, что изменение энтропии в 10 раз меньше в случае присутствия мыла (таблица 2 и 3), чем в его отсутствии [1], доказывает, что благодаря мылу упорядочение строения поверхности раздела является более стабильным; таким образом объясняется и эффект экранирования влияния других примесей.

Одновременно с ростом энтропии и с разрушением межповерхностной ориентировки, уменьшается скрытая теплота образования данной поверхности раздела (рис. 5); процесс образования поверхности раздела требует меньшей потери энергии в случае, если строение не так ярко выражено, как при более пониженных температурах.

Энтальпия поверхностей раздела изученных нами сложных систем также снижается с повышением температуры. Ввиду того, что изменения энтальпии зависят и от химической природы компонентов поверхности раздела и их ориентировки в каждом данном случае, играют роль следующие факторы: разрушение комплексов сольватации, адсорбированных в поверхности раздела, одновременно с повышением растворимости спиртов в водной фазе, а также и повышение степени беспорядочности и увеличение толщины межповерхностного переходного слоя.

Исследуя влияние концентрации различных добавленных спиртов на изменения термодинамических функций (таблица 2), обнаруживается существование области, в которой эти изменения увеличены. Это влияние сходно с явлением, наблюдаемым в поверхности раздела вода/гексан и вода/октан в присутствии небольших концентраций спирта [5].

Как рост энтропии, так и понижение энтальпии и скрытой теплоты образования поверхности раздела, представляют максимальные значения для тех же концентраций (таблица 2—выделенные значения). Соответствующие концентрации меньше тех, для которых проявляется максимум межповерхностного натяжения, объясняемый появлением в поверхности раздела диполей воды, освобожденных молекулами спирта псевдокристаллических образований полярной фазы. Сдвиг обеих областей концентрации может быть интерпретирован при помощи гипотезы образования комплексов сольватации стеарат-спирт, считая, что они адсорбированы в поверхности раздела в максимальном количестве именно при концентрациях, соответствующих увеличению изменения энтропии. Большое количество комплексов сольватации, распадающихся на соответствующие химические компоненты при повышении температуры, вызывают значительные изменения термодинамических функций. При увеличении концентрации спирта появляется в поверхности раздела все большее количество диполей воды, подчеркиваются различия полярности обеих смежных фаз и межповерхностное натяжение растет; в этой области концентраций изменения термодинамических функций меньше.

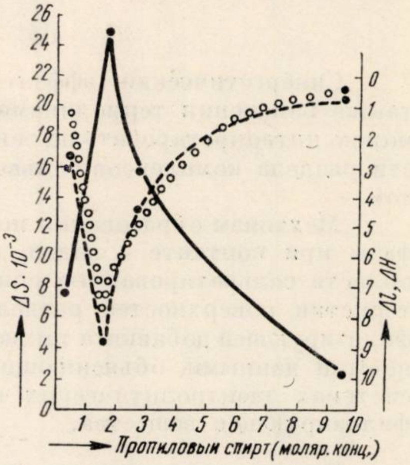


Рис. 5. — Повышение изменений термодинамических функций поверхности раздела по сравнению с водой при 70—80°С

——— Изменение энтропии поверхности раздела.

– – – – Изменение скрытой теплоты образования поверхности раздела.

OOOO Изменение энтальпии поверхности раздела.

Системы, содержащие октиловый спирт или *о*-крезол, не представляют значительного изменения энтропии между 70 и 80°С; упорядочение поверхности раздела очень мало изменяется в этом промежутке температур.

Повышение концентрации стеарата магния вызывает некоторое понижение изменений термодинамических функций в пределе 70—80°С (таблица 3).

Поверхность раздела вода/раствор стеарата магния в *о*-ксилоле, в отсутствии какой-либо примеси, представляет совсем иное поведение, чем у сложных систем, содержащих также и спирт: энтропия понижается, а скрытая теплота образования повышается при повышении температуры от 70 до 80°С (таблица 2, ряд 1). Это влияние может быть

поставлено в связь со все более явным, а значит и более упорядоченным, образованием поверхности раздела одновременно с ростом температуры; как уже было показано, понижение температуры ведет к осаждению мыла при контакте с водной фазой.

ВЫВОДЫ

Синергетический эффект на межповерхностное натяжение, а также изменения термодинамических функций в поверхности раздела можно интерпретировать на основании гипотезы адсорбции в поверхности раздела комплексов сольватации, образованных стеаратом и спиртом.

Механизм образования поверхности раздела органической жидкой фазы при контакте с водой, селективная адсорбция в периферийной области сольватированных спиртом частиц стеарата, изменение характеристик поверхностей раздела в зависимости от концентрации лиофилизирующей добавки, а также в зависимости от температуры, являются новыми данными, объясняющими появление максимума дисперсии в системах электролитических коллоидов, к которым добавляют лиофилизирующие вещества.

Представлена в редакцию 18 июня 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. YVETTE DAVIDESCU, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **10**, 117 (1962).
2. E. ANGELESCU, YVETTE DAVIDESCU, Kolloid-Z., **158**, 135 (1958); **162**, 110 (1959); **163**, 132 (1959).
3. E. ANGELESCU, YVETTE DAVIDESCU, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **6**, 213 (1958); Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **3**, 101 (1958).
4. F. FRANCK, D. J. G. IVES, Nature, **183**, 316 (1959).

REFRAKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DES $La(NO_3)_3$-Me^INO_3-SYSTEMS IN WÄSSERIGER LÖSUNG

VON

P. SPACU

KORRESPONDIERENDES' MITGLIED DER AKADEMIE DER RVR

ILEANA ALBESCU und EUGENIA DRAGOMIR

Institut für chemische Forschung, Abteilung Anorganische Chemie Akademie der RVR, BUKAREST

In vorliegender Abhandlung berichten wir über die Forschungsergebnisse beim Studium der Systeme vom Typus : $La(NO_3)_3$-$Me^I NO_3$, worin Me^I = Na,K in äquimolekularen und nichtäquimolekularen Lösungen ist, und wobei für die refraktometrische Methode nicht nur das Prinzip der stetigen Veränderungen, sondern auch das von A. Swinarski angegebene Verfahren angewandt wurde. Die nach beiden Methoden erzielten Ergebnisse sind miteinander vergleichbar und deuten auf die Bildung folgender Verbindungen in konzentrierten wässerigen Lösungen : $[La(NO_3)_5]Na_2$, $[La(NO_3)_4]Na$, $2La(NO_3)_3 . 3NaNO_3$, $[La(NO_3)_5]K_2$, $2La(NO_3)_3 \cdot 3KNO_3$.

Die Molrefraktion, die für die in der Lösung identifizierte Verbindung La $(NO_3)_5K_2$, entsprechend dem Molverhältnis $La(NO_3)_3 : 2KNO_3$ bestimmt wurde, ist dem Werte derjenigen der in der Literatur bekannten festen Verbindung sehr nahe.

In einer Reihe von Berichten [1]—[4] haben wir unter Anwendung der refraktometrischen Methode und des Prinzips der stetigen Veränderungen von Urbain und Job auf Systeme vom Typus LnX_3-Me^I X, worin Ln = La, Ce, Pr, Nd ; X = Cl, Br ; Me^I = Na, K, Cs sind, in der Reihe der Chloride auf die Bildung in äquimolekularen Lösungen von Verbindungen des Typus : $[LaCl_4]\ Me^I$, $[LaCl_5]\ Me^I_2$ und $[LaCl_6]\ Me^I_3$ nachgewiesen.

Infolge ihrer geringen Beständigkeit konnten diese Verbindungen bisher nicht in festem Zustand hergestellt werden, einige davon wurden

jedoch in Schmelzen durch das Verfahren der thermischen Analyse [5], durch das thermographische Verfahren [6] oder durch Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften nachgewiesen [7].

In der Fachliteratur werden einige Nitrate der Metalle der Seltenen Erden und Alkalimetalle als in festem Zustand bestehend angegeben, die entweder in Form von Doppelsalzen [8], oder in Form von Komplexverbindungen formuliert werden [9]—[12]. Einige dieser Verbindungen, beispielsweise $[La(NO_3)_5]Me^I_2 \cdot x\,H_2O$ wurden chemisch und kristallographisch untersucht. Es war demnach von Interesse, die Bildungsmöglichkeit und die Beständigkeit dieser Verbindungen in wässeriger Lösung zu untersuchen.

In vorliegender Abhandlung werden die Ergebnisse angegeben, die bei der Untersuchung der Systeme vom Typus $La(NO_3)_3$-$Me^I\,NO_3$, worin Me^I = Na, K, in äquimolekularen und nichtäquimolekularen Lösungen durch das refraktometrische Verfahren erzielt worden sind, wobei nicht nur das Prinzip der stetigen Veränderungen (A) sondern auch das von Swinarski [13] angegebene Verfahren (B) angewandt wurden.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

A. Das Verfahrensprinzip und die Arbeitsweise wurden bereits in einem früheren Bericht [1] beschrieben. Es wurde mit äquimolekularen bis 1 molaren Lösungen gearbeitet.

Zur Berechnung des theoretischen Brechungsexponenten wurde die von I. G. Murgulescu [14] für binäre Gemische abgeleitete Formel herangezogen, in welcher die Wechselwirkung zwischen den Ionen berücksichtigt wird.

$$n = \frac{x n_1 d_1 + y n_2 d_2}{x d_1 + y d_2} - \frac{x y d_1 d_2}{(x d_1 + y d_2)^2}[B_{i_1} c_1^2 + B_{i_2} c_2^2 - (B_{i_1} + B_{i_2}) c_1 c_2] \quad (1)$$

x, y = Lösungsvolumen von $La(NO_3)_3$, $Me^I\,NO_3$;

d_1, d_2 = Lösungsdichte von $La(NO_3)_3$, $Me^I\,NO_3$;

n_1, n_2 = Brechungsexponent der betreffenden Lösungen;

B_{i_1}, B_{i_2} = mit Hilfe der Beziehung (2)

$$n_1 = n_0 + A_i\,c_i + B_i\,c_i^2 \quad (2)$$

algebraisch berechnete Konstanten, welche die Neigung der Kurven der Brechungsexponentveränderung mit der Konzentration für $La(NO_3)_3$, bzw. $Me^I\,NO_3$ darstellen.

Unter Heranziehung des ersten Teiles der Formel wird n_{t_1} (bzw. das erste Glied der Formel) und mit der ganzen Formel n_{t_2} berechnet.

Die Differenzen zwischen den theoretischen Werten der so berechneten Brechungsexponenten und den Versuchswerten ermöglichen die Darstellung zweier, Δ_1 und Δ_2 entsprechenden Kurven.

$$\Delta_1 = n_{t_1} - n_{\exp}\,. \qquad \Delta_2 = n_{t_2} - n_{\exp}\,. \quad (3)$$

Die Versuchsdaten sind in nachstehenden Tabellen und Kurven wiedergegeben :

Tabelle 1

Versuchsdaten für $La(NO_3)_3$ in Wasser

Lfd. Nr.	Konzentration g Subst.% g Lösung	n_D^{20}
1	5,652	1,34062
2	6,131	1,34136
3	8,344	1,34454
4	10,637	1,34784
5	14,001	1,35285
6	15,004	1,35458
7	21,797	1,36574
8	24,716	1,37066
9	28,255	1,37664
10	30,448	1,38086
11	32,200	1,38418
12	32,250	1,38428
13	32,421	1,38463
14	36,481	1,39250
15	38,551	1,39644
16	40,242	1,39973
17	41,894	1,40393

$B_{i\,La(NO_3)_3} = 0{,}8448.10^{-5}$

Tabelle 2

Versuchsdaten für $NaNO_3$ in Wasser

Lfd. Nr.	Konzentration g Subst.% g Lösung	n_D^{20}
1	4,194	1,33756
2	6,796	1,34040
3	7,784	1,34153
4	8,234	1,34206
5	8,264	1,34208
6	9,253	1,34350
7	10,314	1,34442
8	11,845	1,34607
9	13,632	1,34821
10	14,252	1,34889
11	16,598	1,35158
12	19,604	1,35512
13	20,079	1,35540
14	24,664	1,36184
15	29,833	1,36680

$B_{i\,Na\,NO_3} = 0{,}0917.10^{-5}$

Tabelle 3

Versuchsdaten für KNO_3 in Wasser

Lfd. Nr.	Konzentration g Subst.% g Lösung	n_D^{20}
1	4,660	1,33712
2	6,087	1,33846
3	6,103	1,33847
4	7,927	1,34020
5	9,727	1,34191
6	10,047	1,34224
7	10,052	1,34225
8	11,793	1,34392
9	13,283	1,34532
10	14,843	1,34683
11	17,924	1,34973
12	18,527	1,35040
13	19,400	1,35120
14	19,662	1,35153
15	22,811	1,35448
16	24,323	1,35617

$B_{i\,KNO_3} = 0{,}1497.10^{-5}$

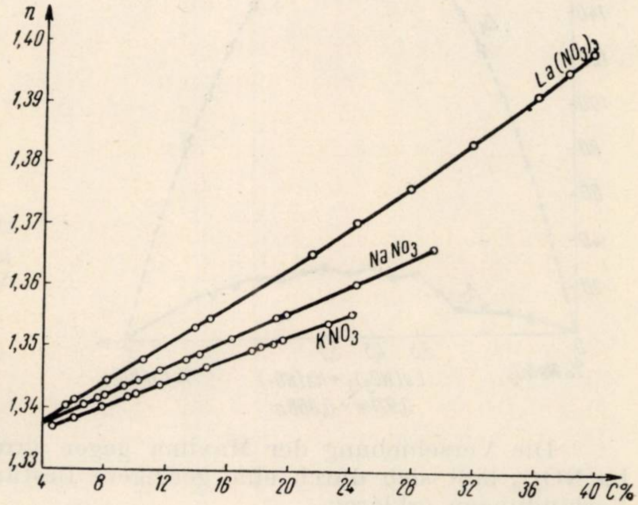


Bild 1. — Kurven der Brechungsexponentänderung mit der Konzentration für die Lösungen von La $(NO_3)_3$, KNO_3, $NaNO_3$ in Wasser, zwecks Berechnung der betreffenden Konstanten B_i.

Tabelle 4

Versuchsdaten für die äquimolekulare Mischlösung

La $(NO_3)_3$ + $NaNO_3$

0,971 m + 0,968 m

La $(NO_3)_3$ $c_1 = 32{,}180\%$ $d_1 = 1{,}32234$ $n_1 = 1{,}38418$ $B_i = 0{,}8448 . 10^{-5}$ $R_m = 37{,}60$

$NaNO_3$ $c_2 = 8{,}234\%$ $d_2 = 1{,}05431$ $n_2 = 1{,}34206$ $B_i = 0{,}0917 . 10^{-5}$ $R_m = 11{,}13$

Lfd. Nr.	x La$(NO_3)_3$	y $NaNO_3$	n_D^{20}	n_{t1}	$\Delta_1 10^{-5}$	n_{t2}	$\Delta_2 10^{-5}$
	—	$NaNO_3$	1,34206	—	0	—	0
1	1,0	9,0	1,34648	1,34721	+ 73	1,34653	+ 5
2	1,5	8,5	1,34866	1,34969	+103	1,34875	+ 9
3	2,0	8,0	1,35085	1,35211	+126	1,35096	+11
4	2,5	7,5	1,35305	1,35447	+142	1,35315	+10
5	3,0	7,0	1,35515	1,35678	+163	1,35534	+19
6	3,5	6,5	1,35724	1,35903	+179	1,35751	+27
7	4,0	6,0	1,35941	1,36124	+183	1,35967	+26
8	4,5	5,5	1,36150	1,36339	+189	1,36181	+31
9	5,0	5,0	1,36365	1,36549	+184	1,36393	+28
10	5,5	4,5	1,36573	1,36755	+182	1,36604	+31
11	6,0	4,0	1,36784	1,36956	+172	1,36813	+29
12	6,5	3,5	1,36994	1,37152	+158	1,37019	+25
13	7,0	3,0	1,37198	1,37345	+147	1,37225	+27
14	7,5	2,5	1,37404	1,37533	+129	1,37428	+24
15	8,0	2,0	1,37609	1,37717	+108	1,37629	+20
16	8,5	1,5	1,37812	1,37898	+ 86	1,37830	+18
17	La$(NO_3)_3$	—	1,38418	—	0	—	0

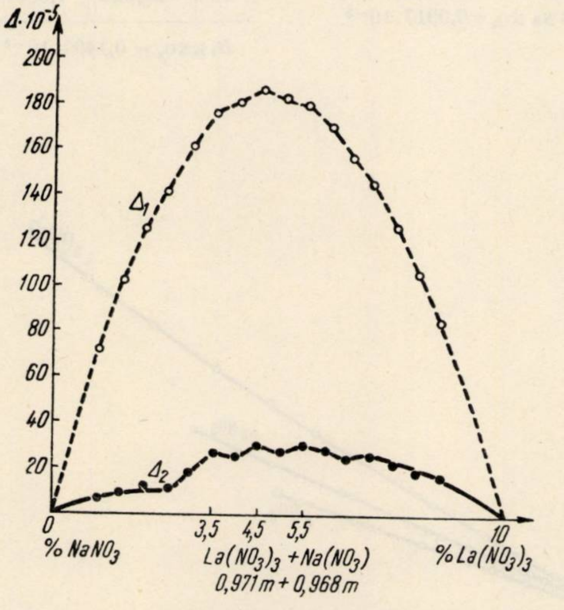


Bild 2. — Kurven des Systems La$(NO_3)_3$ + $NaNO_3$.

Die Differenz der Abweichungen Δ_2 deutet auf die Bildung folgender Verbindungen:

[La $(NO_3)_5$] Na_2,
2La $(NO_3)_3 \cdot 3$ Na NO_3,
[La $(NO_3)_4$] Na.

Die Verschiebung der Maxima gegen große Konzentrationen von La$(NO_3)_3$ läßt sich durch eine geringere Beständigkeit der betreffenden Verbindungen erklären.

Wie früher erwähnt [9], wurde die Verbindung $[La(NO_3)_5] Na_2.4 H_2O$ auch in festem Zustand hergestellt.

Tabelle 5

Versuchsdaten für die äquimolekulare Mischlösung
La $(NO_3)_3$ + KNO_3
0,997 m + 0,994 m

La $(NO_3)_3$ c_1 = 32,421% d_1 = 1,32485 n_1 = 1,38463 B_i = 0.8448.10^{-5} R_m = 37,66
KNO_3 c_2 = 10,052% d_2 = 1,06278 n_2 = 1,34225 B_i = 0,1497.10^{-5} R_m = 13,27

Lfd. Nr.	x $La(NO_3)_3$	y KNO_3	n_D^{20}	n_{t1}	Δ_1 10^{-5}	n_{t2}	Δ_2 10^{-5}
	—	KNO_3	1,34225	—	0	—	0
1	1,0	9,0	1,34669	1,34740	+ 71	1,34678	+ 9
2	1,5	8,5	1,34898	1,34989	+ 91	1,34903	+ 5
3	2,0	8,0	1,35106	1,35231	+125	1,35126	+20
4	2,5	7,5	1,35319	1,35469	+150	1,35349	+30
5	3,0	7,0	1,35536	1,35700	+164	1,35569	+33
6	3,5	6,5	1,35756	1,35927	+171	1,35788	+32
7	4,0	6,0	1,35967	1,36160	+193	1,36012	+45
8	4,5	5,5	1,36177	1,36364	+187	1,36219	+42
9	5,0	5,0	1,36396	1,36576	+180	1,36433	+40
10	5,5	4,5	1,36611	1,36783	+172	1,36644	+33
11	6,0	4,0	1,36823	1,36986	+163	1,36855	+32
12	6,5	3,5	1,37027	1,37184	+157	1,37062	+35
13	7,0	3,0	1,37229	1,37378	+149	1,37268	+39
14	7,5	2,5	1,37435	1,37568	+133	1,37472	+37
15	8,0	2,0	1,37638	1,37755	+117	1,37674	+36
16	8,5	1,5	1,37840	1,37937	+ 97	1,37874	+34
17	9,0	1,0	1,38045	1,38116	+ 71	1,38072	+27
	$La(NO_3)_3$	—	1,38463	—	0	—	0

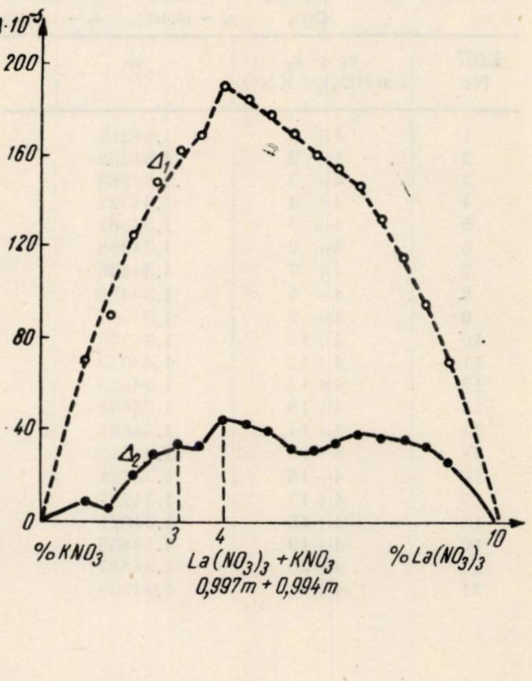


Bild 3. — Kurven des Systems $La(NO_3)_3 + KNO_3$.

Die Kurven zeigen 2 Maxima, die den Molekularverhältnissen: $La(NO_3)_3 : 2\ KNO_3$ und $2\ La(NO_3)_3 : 3\ KNO_3$ entsprechen. Die dem Molekularverhältnis 1 : 2 entsprechende Verbindung kann auch in festem Zustand erzielt werden und wurde von uns nach dem in der Fachliteratur angegebenen Verfahren [9] hergestellt.

B. In diesem Falle ist, zum Unterschied von der ersten Methode, die Arbeitsweise die folgende: Es wird eine konstante Menge der Lösung von $La(NO_3)_3$ mit veränderlichen Mengen der Lösung von KNO_3 behandelt und das Ganze mit doppeltdestilliertem Wasser auf konstantes Volumen (25 ml) aufgefüllt.

Der theoretische Brechungsexponent wird nach der Formel:

$$n_t = \frac{v_1 d_1 n_1 + v_2 d_2 n_2 + v_w d_w n_w}{v_1 d_1 + v_2 d_2 + v_w d_w} \tag{4}$$

berechnet, worin bedeuten:

n_1, n_2, n_w = Brechungsexponent der Lösungen von $La(NO_3)_3$, KNO_3 und des doppeltdestillierten Wassers;

v_1, v_2, v_w = aus den Lösungen von $La(NO_3)_3$, KNO_3 und Wasser entnommenes Volumen;

d_1, d_2, d_w = Dichten der betreffenden Verbindungen.

Danach wird $\Delta = n_t - n_{exp}$ (5)

berechnet.

Tabelle 6

Versuchsdaten für die äquimolekulare Mischlösung

$La(NO_3)_3 + KNO_3$

0,992 m + 0,994 m

$La(NO_3)_3$ $c_1 = 32{,}250\%$ $d_1 = 1{,}32475$ $n_1 = 1{,}38428$ $R_m = 37{,}38$

KNO_3 $c_2 = 10{,}047\%$ $d_2 = 1{,}06272$ $n_2 = 1{,}34224$ $R_m = 13{,}28$

Lfd. Nr.	$v_1 + v_2$ $La(NO_3)_3 + KNO_3$	n_D^{20}	n_t	$\Delta\ 10^{-5}$	Molekularverhältnis $La(NO_3)_3 : KNO_3$
1	4+ 1	1,34215	1,34351	+136	1 :0,25
2	4+ 2	1,34253	1,34387	+134	1 :0,67
3	4+ 3	1,34288	1,34422	+134	1 :0,75
4	4+ 4	1,34327	1,34457	+130	1 :1,00
5	4+ 5	1,34361	1,34492	+131	1 :1,25
6	4+ 6	1,34398	1,34527	+129	1 :1,50
7	4+ 7	1,34436	1,34562	+126	1 :1,75
8	4+ 8	1,34474	1,34596	+122	1 :2,00
9	4+ 9	1,34507	1,34631	+124	1 :2,25
10	4+10	1,34545	1,34665	+120	1 :2,50
11	4+11	1,34579	1,34699	+120	1 :2,75
12	4+12	1,34615	1,34733	+118	1 :3,00
13	4+13	1,34648	1,34767	+119	1 :3,25
14	4+14	1,34683	1,34800	+117	1 :3,51
15	4+15	1,34713	1,34833	+120	1 :3,75
16	4+16	1,34748	1,34867	+119	1 :4,00
17	4+17	1,34787	1,34900	+113	1 :4,25
18	4+18	1,34821	1,34933	+112	1 :4,51
19	4+19	1,34856	1,34965	+109	1 :4,76
20	4+20	1,34887	1,34998	+111	1 :5,01
21	4+21	1,34906	1,35030	+124	1 :5,26

Die Abweichungen werden in Abhängigkeit vom Molekulargewicht graphisch dargestellt.

Die Versuchsdaten sind in den vorstehenden Tabellen und im Bild wiedergegeben.

Die Kennkurve wird in Bild 4 gezeigt.

Tabelle 7

Versuchsdaten für die Mischlösung
$La(NO_3)_3 + KNO_3$
0,99 m + 1,92 m

$La(NO)_3)_3$ $c_1 = 32{,}20\%$ $d_1 = 1{,}32234$ $n_1 = 1{,}38418$ $R_m = 37{,}62$
KNO_3 $c_2 = 19{,}40\%$ $d_2 = 1{,}12768$ $n_2 = 1{,}35120$ $R_m = 13{,}26$

Lfd. Nr.	$v_1 + v_2$ $La(NO_3)_3 + KNO_3$	n_D^{20}	n_t	$\Delta . 10^{-5}$	Molekularverhältnis $La(NO_3)_3 : KNO_3$
1	4+1,0	1,34259	1,34386	+127	1 :0,48
2	4+1,5	1,34297	1,34423	+124	1 :0,73
3	4+2,0	1,34325	1,34459	+124	1 :0,97
4	4+2,5	1,34372	1,34495	+123	1 :1,21
5	4+3,0	1,34411	1,34531	+120	1 :1,46
6	4+3,5	1,34437	1,34567	+130	1 :1,69
7	4+4,0	1,34482	1,34603	+121	1 :1,94
8	4+4,5	1,34515	1,34638	+123	1 :2,18
9	4+5,0	1,34555	1,34674	+119	1 :2,42
10	4+5,5	1,34590	1,34709	+119	1 :2,67
11	4+6,0	1,34628	1,34744	+116	1 :2,91
12	4+6,5	1,34662	1,34779	+117	1 :3,15
13	4+7,0	1,34701	1,34813	+112	1 :3,39
14	4+7,5	1,34736	1,34848	+112	1 :3,64
15	4+8,0	1,34773	1,34882	+109	1 :3,87
16	4+8,5	1,34810	1,34916	+106	1 :4,12
17	4+9,0	1,34844	1,34950	+106	1 :4, 36
18	4+9,5	1,34881	1,34984	+103	1 :4,60

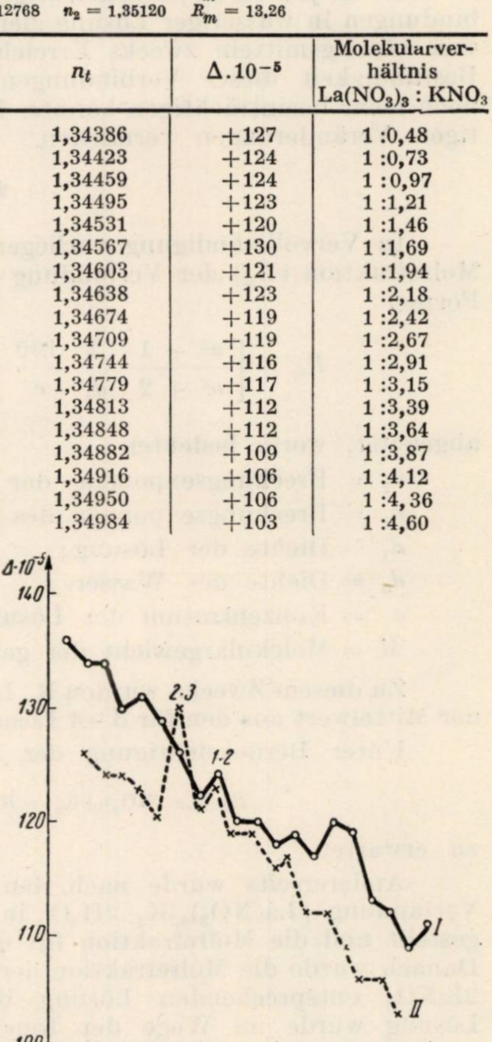


Bild 4. — Kurven des Systems $La(NO_3)_3 +$ $+ KNO_3$ in äquimolekularen (I) und nichtäquimolekularen (II) Lösungen.

Da die Abweichungen sehr gering sind, erscheinen auch die Maxima weniger betont und stärker abgeflacht. Es kann jedoch die Bildung der Verbindungen $2La(NO_3)_3 . 3\ KNO_3$ und $[La(NO_3)_5]K_2$ beobachtet werden, die auch nach dem vorausgehenden Verfahren **A** gefunden wurden.

Wie ersichtlich, erscheinen in diesem Falle die Maxima deutlicher und weisen auf dieselben Verbindungen $2\ La(NO_3)_3 . 3\ KNO_3$ und $[La(NO_3)_5]K_2$ hin.

Ein Vergleich der mit den zwei Arbeitsmethoden **A** und **B** erzielten Ergebnisse läßt eine gute Übereinstimmung erkennen.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Beständigkeit einiger Verbindungen in wässeriger Lösung ziemlich gering ist, und daß die Zugabe von Lösungsmitteln zwecks Erreichung des konstanten Volumens die Beständigkeit dieser Verbindungen und demnach deren Bestimmung noch mehr beeinträchtigen könnte. Dies wird bei dem Verfahren der stetigen Veränderungen vermieden.

★

In Vervollständigung vorliegender Untersuchungen haben wir die Molrefraktion (R_m) der Verbindung $[La(NO_3)_5]K_2$ unter Anwendung der Formel

$$R_m = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} \cdot \frac{100}{c} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_0} \cdot \frac{100 - c}{c}\right] M \qquad (6)$$

abgeleitet, worin bedeuten:

n_1 = Brechungsexponent der Lösung;
n_0 = Brechungsexponent des doppeltdestillierten Wassers;
d_1 = Dichte der Lösung;
d_0 = Dichte des Wassers;
c = Konzentration der Lösung;
M = Molekulargewicht der gelösten Substanz.

Zu diesem Zwecke wurden $R_m\ La(NO_3)_3$ und $R_m\ KNO_3$ berechnet und der Mittelwert aus den für 3—4 Lösungen erhaltenen Werten genommen.

Unter Berücksichtigung der Additivitätsregel war

$$R_m\ [La\ (NO_3)_5]\ K_2 = R_m\ La\ (NO_3)_3 + 2R_m\ KNO_3 \qquad (7)$$

zu erwarten.

Andererseits wurde nach den Angaben von G. Jantsch [9] die Verbindung $[La(NO_3)_5]K_2 . 2H_2O$ in festem Zustand synthetisch hergestellt und die Molrefraktion für eine Lösung von 32,455% bestimmt. Danach wurde die Molrefraktion der dem Molekularverhältnis $La(NO_3)_3 : 2KNO_3$ entsprechenden Lösung berechnet; die Konzentration dieser Lösung wurde im Wege der Ionenkonzentration von NO_3^- ermittelt.

Die Versuchsdaten sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8

Lfd. Nr.	Verbindung	n_D^{20} experimentell	d_{20} °C	Konzentration g Subst. % Lösung ;	R_m
		1,38463	1,32485	32,421	37,66
1	$La(NO_3)_3$	1,38418	1,32234	32,180	37,60
		1,38418	1,32234	32,200	37,62
		1,38428	1,32475	32,350	37,38
		1,34225	1,06278	10,052	13,27
2	KNO_3	1,34224	1,06272	10,047	13,28
		1,35120	1,12768	19,400	13,26
3	$[La(NO_3)_5]K_2$	1,35685	1,15251	18,498	63,17
4	$[La(NO_3)_5]K_2 \cdot 2H_2O$	1,37724	1,29712	32,455	62,48

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, stimmt die Molrefraktion, die für die Verbindung $[La(NO_3)_5]K_2$ in der Probe mit dem Molekularverhältnis zwischen $La(NO_3)_3$ und KNO_3 gleich 1 : 2 berechnet wurde, mit der für die synthetisch hergestellte Substanz $[La(NO_3)_5].K_2 \cdot 2H_2O$ in 32,455 %iger Lösung berechneten Molrefraktion gut überein, und beide Werte sind kleiner als die Molrefraktion der Verbindung $[La(NO_3)_5]K_2$, die unter Anwendung der Additivitätsregel abgeleitet wurde

$$R_m\ [La(NO_3)_5]\ K_2 = 37{,}56 + 2.13{,}27 = 64{,}10 \qquad (8)$$

SCHLUSSFOLGERUNGEN

In vorliegendem Bericht wurden Systeme vom Typus : $La(NO_3)_3$-$Me^I NO_3$, Me^I = Na, K, nach zwei verschiedenen Arbeitsmethoden refraktometrisch untersucht.

1. Die erzielten Ergebnisse sind miteinander vergleichbar und weisen auf die Bildung in wässeriger Lösung folgender Verbindungen hin :

$[La(NO_3)_5]Na_2$, $[La(NO_3)_4]Na$, $2La(NO_3)_3 \cdot 3NaNO_3$, $[La(NO_3)_5]K_2$, $2La(NO_3)_3 \cdot 3KNO_3$.

In der Fachliteratur wird erwähnt, daß die Verbindungen $[La(NO_3)_5]Na_2 .4H_2O$ und $[La(NO_3)_5]\ K_2 .2H_2O$ auch in festem Zustand dargestellt, und sowohl chemisch als auch kristallographisch untersucht worden sind.

2. Die für die in Lösung hergestellte Verbindung $[La(NO_3)_5]K_2$ abgeleitete Molrefraktion liegt derjenigen, die für die synthetisch hergestellte kristalline Verbindung berechnet wurde, sehr nahe und ist kleiner als diejenige, die durch Anwendung der Additivitätsregel der Molrefraktion abgeleitet wurde.

3. Diese Ergebnisse zeigen, daß bei Benützung konzentrierter wässeriger Lösungen die refraktometrische Methode die Bildung von sogar weniger beständigen Verbindungen höherer Ordnung nachzuweisen gestattet.

Eingegangen am 17. Dezember 1962

LITERATUR

1. P. SPACU, I. ALBESCU, EUG. DRAGOMIR, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **1**, 97 (1962).
2. P. SPACU, I. ALBESCU, EUG. DRAGOMIR, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **3–4**, 345 (1962).
3. P. SPACU. I. ALBESCU. EUG. DRAGOMIR, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **2**, 267 (1963).
4. P. SPACU, I. ALBESCU, EUG. DRAGOMIR, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R. **2**, 277 (1963).
5. СУН ИН ЧЖУ, И. С. МОРОЗОВ, Ж. неорг. хим., **3**, 1914 (1958).
6. А. К. БАЕВ, Г. И. НОВИКОВ, Ж. неорг. хим., **6** 2610 (1961).
7. S. SENDEROFF, S. W. MELLORS, R. I. BRETZ, Ann., N. Y. Acad. Sci., **79**, 878 (1960).
8. P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, 7. Bd., 2. Teil, Masson, Paris, 1959, S. 968.
9. G. JANTSCH, S. WIGDOROW, Z. anorg. Chem., **69**, 222 (1910).
10. E. H. KRAUS, Z. Krist., **34**, 427 (1901).
11. H. DUFET, Bull. Soc. franc. minér., **11**, 143, 215 (1888) ; Z. Krist., **18** , 444 (1891).
12. G. WYROUBOFF, Bull. Soc. franc. minér., **29**, (**I**), 331 (1906) ; **30**, (**II**), 312, 314, 323 (1907).
13. A. SWINARSKI, W. BRANDEL, Z. anorg. allg. Chem., **315**, 19 (1962).
14. G. SPACU, I. G. MURGULESCU, E. POPPER, Z. physik. Chem. (**B**), **52**, 117 (1942).

CONTRIBUTIONS TO THE QUANTITATIVE DETERMINATION AND THE SEPARATION OF RARE EARTHS FROM OTHER ELEMENTS

BY

P. SPACU

CORRESPONDING MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

ELENA ANTONESCU, MARIA MAVRODIN and SILVIA ŞERBAN

Chemical Research Institute of the Academy of the R.P.R.
Inorganic Chemistry Section
BUCHAREST

New praseodymium and neodymium compounds with mono- and dibasic organic acids have been studied. From the acids studied in this work, mucic acid has been used for the quantitative determination of rare earth elements and their separation from uranium.

In a previous work *), a series of new yttrium, lanthanum and cerium compounds with various organic acids has been studied and the conditions for their separation have been established. In the present paper, in continuation of the aforementioned study, several new praseodymium and neodymium compounds with mono- and dibasic acids have been synthesized and studied from the chemical, solubility and spectrometrical point of view. In the second part of the work, a method for the quantitative determination of rare earth elements and for their separation from uranium by using one of the new synthesized combinations is presented.

The organic acids employed for the synthesis of several new praseodymium and neodymium compounds are the following :

— monobasic acids derived from benzoic acid (*p*-aminobenzoic, *p*-aminosalicylic, phenylanthranylic and chloromandelic acids);

*) P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin, S. Şerban, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., 7, *2* (1962).

— dibasic acids (mucic and adipic acids).

All these acids form with praseodymium and neodymium compounds which are difficultly soluble in water and precipitate from the solution. For organic acids difficultly soluble in water, the ammonium salt of the respective acid was used. Generally the precipitation pH has been 5—6. The compounds were washed with water and dried over P_2O_5.

In table 1, the analytical data for establishing the formula of the synthesized compounds are given.

Table 1

Formula of the compound	Results of the chemical analysis							
	Metal		Nitrogen		Carbon		Hydrogen	
	Computed	Found	Computed	Found	Computed	Found	Computed	Found
$Pr(H_2NC_6H_4COO)_3{'}H_2O$	7.40	7.72	24.84	24.85	44.42	44.47	3.19	3.69
$Nd(H_2NC_6H_4COO)_3$	7.60	7.55	26.11	26.24	45.59	45.94	3.35	3.10
$Pr(C_6H_3NH_2(OH)COO)_3$	7.03	7.20	23.60	23.26	42.20	42.58	3.01	3.51
$Nd(C_6H_3NH_2(OH)COO)_3$	6.99	6.95	24.02	24.20	41.96	41.74	2.99	3.50
$Pr(COOC_6H_4NHC_6H_5)_3$	5.40	5.62	18.13	18.23	60.23	60.48	4.20	4.02
$Nd(COOC_6H_4NHC_6H_5)_3$	5.38	5.25	18.49	18.63	60.00	60.35	3.85	4.89
$Pr(C_6H_4ClCH(OH)COO)_3 2H_2O$	—	—	19.22	19.10	39.26	39.36	2.99	3.48
$Nd(C_6H_4ClCH(OH)COO)_3 2H_2O$	—	—	19,58	19.34	39,09	39.22	2.98	2.79
$Pr_2(C_6O_8H_8)_3 . 6H_2O$	—	—	27.79	27.99	21.31	21.21	3.58	4.01
$Nd_2(C_6O_8H_8)_3 . 3H_2O$	—	—	29.84	29.58	21.89	21.89	3.12	3.52
$Pr_2(C_6H_8O_4)_3 . 1\frac{1}{2}H_2O$	—	—	37.87	37.81	29.16	29.05	3.69	4.62
$Nd_2(C_6H_8O_4)_3 . \frac{1}{2}H_2O$	—	—	39.37	39.41	29.61	29.58	3.48	3.65

By studying the solubility in water of the above compounds, the solubilities shown in table 2 were found.

Table 2

Compounds		Molar solubility
Praseodymium	*p*-aminobenzoate	$2{\cdot}45 \times 10^{-3}$
Neodymium	*p*-aminobenzoate	$3{\cdot}02 \times 10^{-3}$
Praseodymium	*p*-aminosalicylate	$2{\cdot}40 \times 10^{-3}$
Neodymium	*p*-aminosalicylate	$3{\cdot}68 \times 10^{-3}$
Praseodymium	phenylanthranylate	$2{\cdot}20 \times 10^{-4}$
Neodymium	phenylanthranylate	$1{\cdot}77 \times 10^{-4}$
Praseodymium	chloromandelate	$4{\cdot}69 \times 10^{-4}$
Neodymium	chloromandelate	$5{\cdot}90 \times 10^{-4}$

Praseodymium and neodymium salts of mucic and adipic acids are practically insoluble in water. The saturated solution does not precipitate with ammonium oxalate.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY

The synthesized compounds were studied spectrophotometrically in the ultraviolet, visible and infrared ranges. Ultraviolet and visible absorption spectra were determined with an Universal Zeiss Jena VSU spectrophotometer and in some cases with a SF-4 spectrometer. Infrared spectra were determined with an UR-10 spectrophotometer.

Ultraviolet absorption. The solution employed had concentrations of about M/10 000. The VSU spectrophotometer was used for determinations between 220—340 mμ, and the SF-4 spectrophotometer for determinations between 200—320 mμ. For a better comparison of the results the acids used for the syntheses were also studied spectrophotometrically.

From the spectrophotometric data of the praseodymium and neodymium compounds synthesized in this paper, the following conclusions can be drawn: the absorption spectra of *p*-aminobenzoates (fig. 1) *p*-aminosalicylates (fig. 2) and chloromandelates (fig. 3) of praseodymium and neodymium salts of mucic acid (fig. 4) and of praseodymium and neodymium adipates (fig. 5) present the characteristics of the respective acids. The absorption of the salts is more intense.

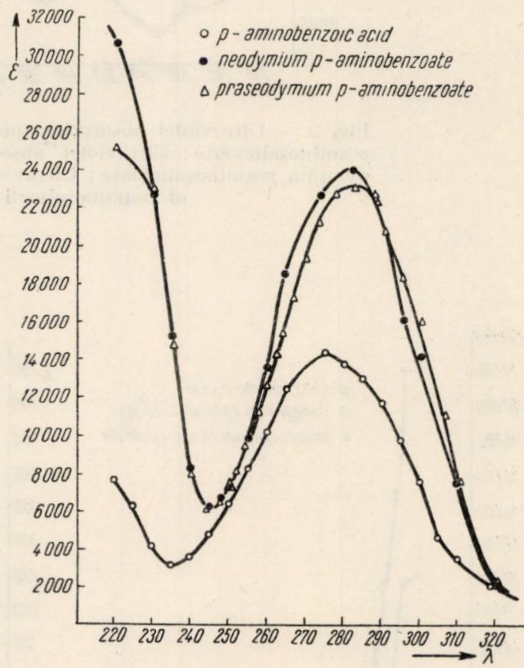


Fig. 1. — Ultraviolet absorption spectrum of praseodymium *p*-aminobenzoate; Ultraviolet absorption spectrum of neodymium *p*-aminobenzoate; Ultraviolet absorption spectrum of *p*-aminobenzoic acid.

For praseodymium and neodymium *p*-aminobenzoates the determinations were made in more concentrated solutions (M/100) with the SF-4 spectrophotometer. In this case too, the absorption curves present the maxima characteristics of the *p*-aminobenzoic acid. Since the SF-4 spectrophotometer allows determinations also in the $\lambda = 200 - 220$ mμ range another two maxima at $\lambda = 202$ mμ, and $\lambda = 219$ mμ were evidenced.

Visible absorption. The solutions studied had a concentration between M/1 000 and M/200. The determinations were made at wavelengths between 400—1 000 mμ. The absorption curves of the *p*-aminobenzoates,

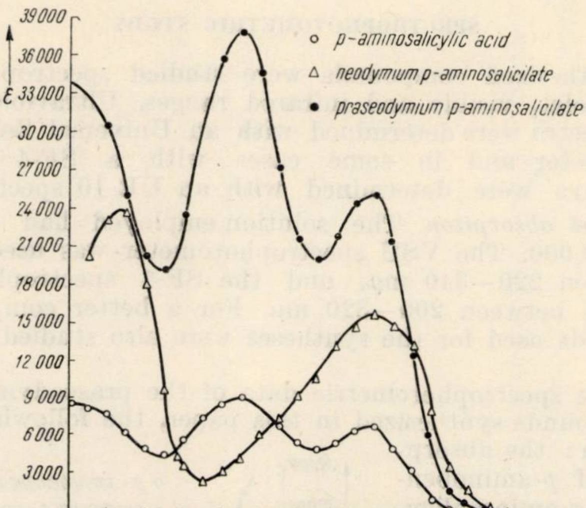


Fig. 2. — Ultraviolet absorption spectrum of praseodymium *p*-aminosalicylate ; Ultraviolet absorption spectrum of neodymium *p*-aminosalicylate ; Ultraviolet absorption spectrum of *p*-aminosalicylic acid.

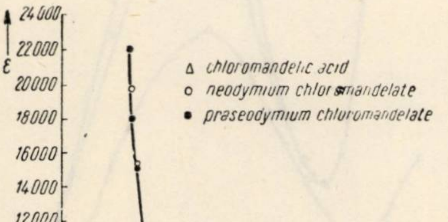


Fig. 3. — Ultraviolet absorption spectrum of praseodymium chloromandelate ; Ultraviolet absorption spectrum of neodymium chloromandelate ; Ultraviolet absorption spectrum of chloromandelic acid.

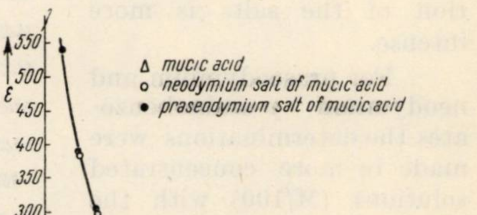
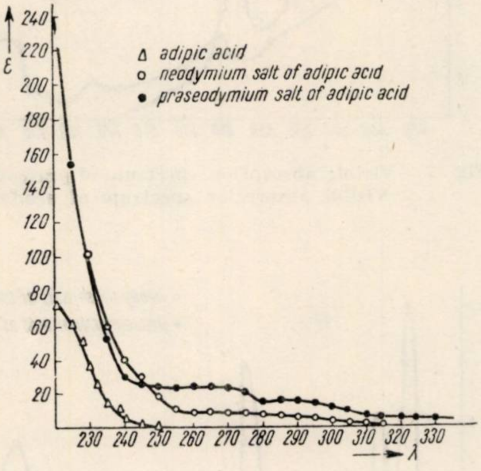


Fig. 4. — Ultraviolet absorption spectrum of praseodymium salt of the mucic acid ; Ultraviolet absorption spectrum of neodymium salt of the mucic acid ; Ultraviolet absorption spectrum of mucic acid.

p-aminosalicylates, chloromandelates, and praseodymium and neodymium adipates present the characteristic maxima of metallic ions. Praseodymium and neodymium salts of mucic acid could not be studied in the visible range because the very reduced solubility of these compounds does not allow to obtain solutions of the necessary concentration. Absorption curves of praseodymium and neodymium *p*-aminobenzoates are represented in

Fig. 5. — Ultraviolet absorption spectrum of praseodymium salt of the adipic acid; Ultraviolet absorption spectrum of neodymium salt of the adipic acid; Ultraviolet absorption spectrum of adipic acid.



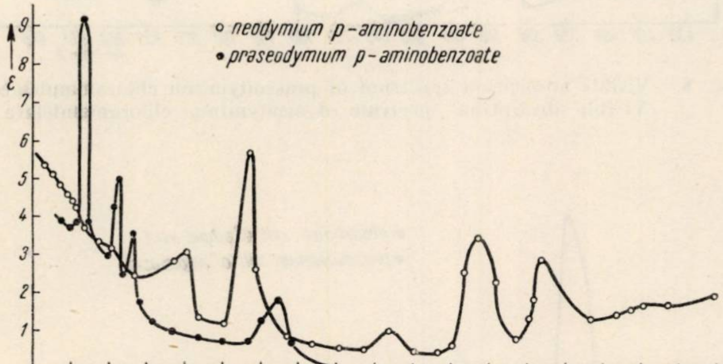


Fig. 6. — Visible absorption spectrum of praseodymium *p*-aminobenzoate. Visible absorption spectrum of neodymium *p*-aminobenzoate.

figure 6, of *p*-aminosalicylates in figure 7, of chloromandelates in figure 8, and of adipates in figure 9. Table 3 contains the maximum extinction values of the absorption curves of the praseodymium and neodymium salts.

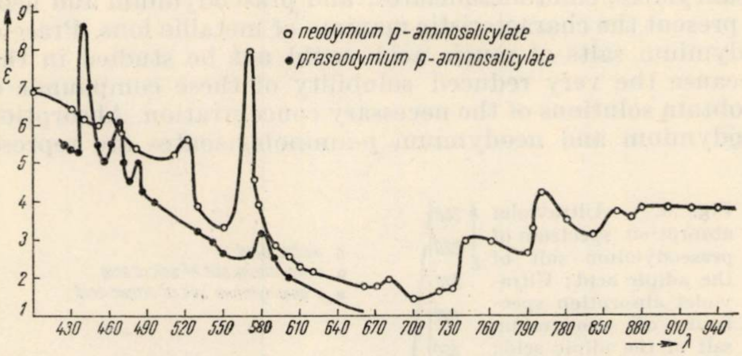


Fig. 7.—Visible absorption spectrum of praseodymium *p*-aminosalicylate. Visible absorption spectrum of neodymium *p*-aminosalicylate.

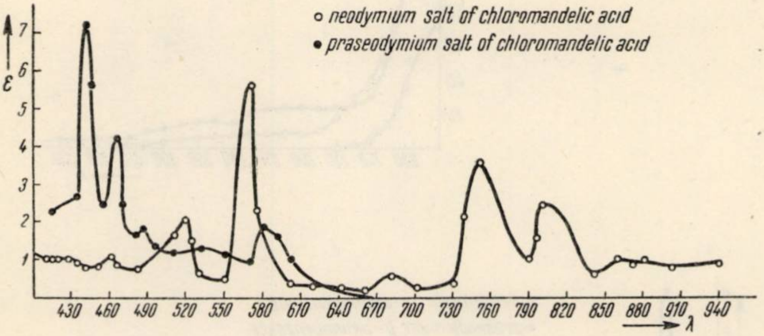


Fig. 8.—Visible absorption spectrum of praseodymium chloromandelate. Visible absorption spectrum of neodymium chloromandelate.

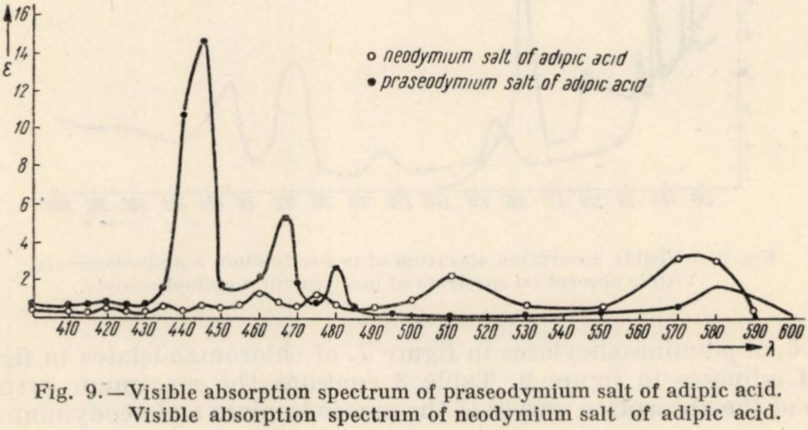


Fig. 9.—Visible absorption spectrum of praseodymium salt of adipic acid. Visible absorption spectrum of neodymium salt of adipic acid.

Table 3

Item	Compounds	λ (mμ)	Maximum molar extinction
1	Praseodymium *p*-aminobenzoate	202	2.38×10^4
		219	2.51×10^4
		282	2.30×10^4
		440	9.60
		467	5.02
		480	3.58
		590	1.77
2	Neodymium *p*-aminobenzoate	202	2.40×10^4
		219	3.09×10^4
		282	2.39×10^4
		520	3.12
		570	5.80
		680	1.03
		750	3.54
		800	2.93
		940	2.00
3	Praseodymium *p*-aminosalicylate	265	3.79×10^4
		300	2.51×10^4
		440	8.63
		467	6.30
		480	5.08
		580	3.20
4	Neodymium *p*-aminosalicylate	235	2.36×10^4
		300	1.57×10^4
		460	6.28
		520	5.57
		570	7.96
		680	1.91
		750	4.61
		800	4.21
		860	3.74
5	Praseodymium chloromandelate	440	7.17
6	Neodymium chloromandelate	420	1.05
		460	1.04
		520	2.08
		570	5.57
		680	0.54
		750	3.56
		800	2.50
		870	0.95
7	Praseodymium adipate	420	0.80
		445	14.72
		467	5.43
		480	2.63
		590	1.68
8	Neodymium adipate	420	0.68
		435	0.68
		445	0.60
		460	1.10
		475	1.08
		510	2.70
		570	3.84

*Infrared absorption**). The studies in the infrared range were effected by Dr. F. Popea on phenylanthranylic, *p*-aminobenzoic and *p*-aminosalicylic acids, on the respective sodium salts and on the respective praseo-

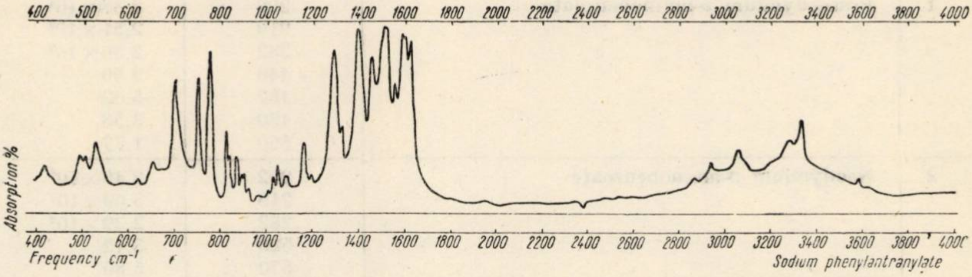


Fig. 10. — Infrared absorption spectrum of sodium phenylantranylate.

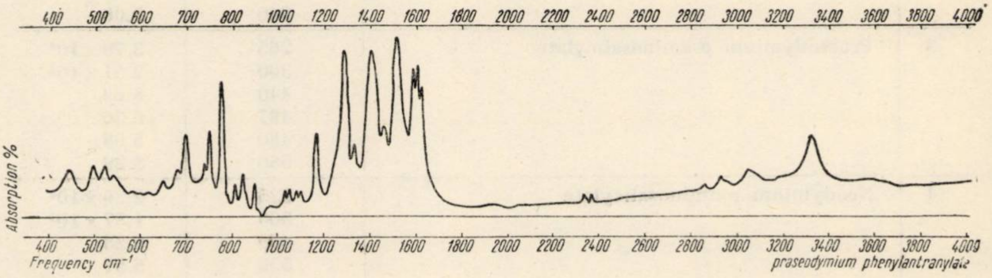


Fig. 11. — Infrared absorption spectrum of praseodymium phenylantranylate.

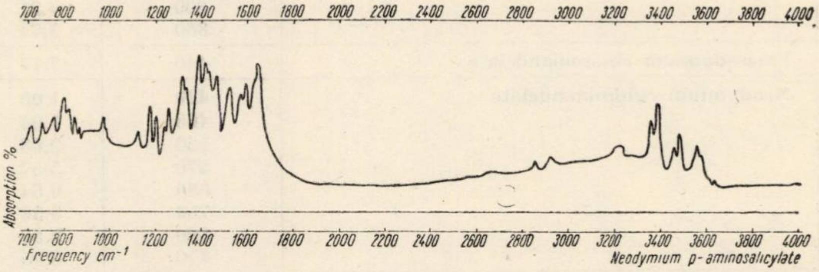


Fig. 12. — Infrared absorption spectrum of neodymium *p*-aminosalicylate.

dymium and neodymium compounds. The perfect analogy between the spectra of praseodymium and neodymium compounds should be mentioned.

1. — The absorption spectrum of the praseodymium compound of phenylanthranylic acid is absolutely similar to that of the sodium salt

*) We thank the management of the Organic Chemistry Section and the research worker M. Elian for his assistance given in the recording of the infrared spectra.

(fig. 11). Both the ν C=O (1670 mc^{-1}) and the ν O—H (2600—3100 cm^{-1}) bands of the carboxyl group present in the acid, (fig. 10) disappear in the sodium as well as in the praseodymium compound. In exchange two absorption bands due to the symmetrical and antisymmetrical vibrations of the ionized carboxyl appear at 1395 cm^{-1} and 1510 cm^{-1}. The above facts reveal the saline character of the praseodymium compound.

2. — In the case of the compounds of *p*-aminobenzoic and *p*-aminosalicylic acids, the study of the infrared spectra leads to the same conclusions as in the previous case, namely that the praseodymium and neodymium compounds are salts of *p*-aminobenzoic and *p*-aminosalicylic acids (fig. 12).

The possibility of a complete precipitation due to the very reduced solubility of compounds with mucic acid, allowed the elaboration of a gravimetric method for the determination of rare earths. In the conditions under which rare earths precipitate quantitatively with mucic acid, uranium remains in solution as a very stable complex. This behaviour of uranium towards mucic acid allowed us to establish a method for the separation of uranium from rare earths.

GRAVIMETRIC DETERMINATION OF RARE EARTHS WITH MUCIC ACID

EXPERIMENTAL PART

The aqueous solution containing the rare earth ions is treated in the cold, under continuous stirring, with an aqueous solution of the ammonium salt of mucic acid. The preparation of the reagent is done in the following manner : mucic acid (2 g) is dissolved in ammonium hydroxide and water is added up to 100 ml. The final pH is 5. A copious precipitate

Table 4

Number of test	Rare earth oxide	Rare earth oxide taken for analysis g	Rare earth oxide weighed g	Digerency g	Difference %
1	Y_2O_3	0.04552	0.04550	−0.00002	−0.04
2	,,	0.09104	0.09100	−0.00004	−0.04
3	,,	0.04552	0.04545	−0.00007	−0.15
4	Pr_6O_{11}	0.02862	0.02865	+0.00003	+0.10
5	,,	0.08586	0.08580	−0.00006	−0.07
6	,,	0.05724	0.05720	−0.00004	−0.07
7	Nd_2O_3	0.02145	0.02140	−0.00005	−0.23
8	,,	0.04290	0.04285	−0.00005	−0.12
9	,,	0.06435	0.06428	−0.00007	−0.11
10	La_2O_3	0.02825	0.02820	−0.00005	−0.18
11	,,	0.05650	0.05640	−0.00010	−0.18
12	La_2O_3	0.08475	0.08468	−0.00007	−0.08
13	CeO_2	0.02897	0.02895	−0.00002	−0.07
14	,,	0.03794	0.05790	−0.00004	−0.07
15	,,	0.08691	0.08685	−0.00006	−0.07

is immediately formed and is left to settle for about 10 hrs. Lanthanum and cerium precipitates have a crystalline aspect in contrast to those of yttrium, praseodymium and neodymium. If the precipitation is complete the solution is filtered through a white-band filter paper. The precipitates are washed with water and burned to oxides. The calcination should be made carefully, particularly in the case of lanthanum, whose oxide is sensitive to hydration and carbonation.

As a general requirement it is necessary that the calcination temperature be sufficiently high in order to obtain a stable form of oxides.

A METHOD FOR THE SEPARATION OF YTTRIUM FROM URANIUM

EXPERIMENTAL PART

For establishing the conditions of the separation of rare earth from uranium with mucic acid, qualitative tests on yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium were effected. Quantitative determinations were made on yttrium.

The precipitation of yttrium is effected in the same conditions as in the method described above. The separation was controlled by qualitative and quantitative analyses of the filtrate. The qualitative analysis shows the absence of yttrium ions in the filtrate, proving that yttrium was completely separated in the precipitate (reagent — the ammonium salt of aurintricarboxylic acid). The quantitative determination of uranium in the filtrate (hydroxyquinoline method) as well as the weighing of the precipitate after calcination shows that after a first precipitation yttrium oxide contains an average of about 5 per cent uranium oxide. This fact led us to dissolve the initial precipitate, enriched in yttrium, in a solu-

Table 5

Number of test	Composition of initial mixture				1st separation		
					Composition of precipitate		Composition of filtrate
	Y_2O_3 g	Y_2O_3 %	U_3O_8 g	U_3O_8 %	$Y_2O_3+U_3O_8$ g	Purity Y_2O_3 %	U_3O_8 g
1	0.02282	36.10	0.04040	63.90	0.02380	95.88	0.03955
2	0.03910	39.21	0.06060	60.79	0.03975	98.36	0.05990
3	0.03910	39.21	0.06060	60.79	0.03975	97.03	0.05935
4	0.07820	65.93	0.04040	34.07	0.08220	95.14	0.03635
5	0.03890	39.09	0.06060	60.91	0.03980	97.73	0.05960
6	0.07820	65.93	0.04040	34.07	0.08120	96.30	—
7	0.02910	41.87	0.04040	58.13	0.03180	91.50	—
8	0.01940	32.44	0.04040	67.36	0.02210	87.78	—
9	0.00970	13.80	0.06060	86.20	0.01100	88.18	—

tion of hydrochloric acid 1 : 3 ; then the separation is repeated in a similar manner : the solution, neutralized with ammonium hydroxide to pH = 5, is precipitated with mucic acid. The results thus obtained are very good, the purity of yttrium after two successive precipitations is about 99 per cent. Tables 5 and 6 show the results obtained from laboratory tests. Table 5 contains data obtained after a single separation; table 6 contains data obtained after two separations.

Table 6

Number of test	Composition of initial mixture				Composition of precipitate after second separation	
	Y_2O_3 g	Y_2O_3 %	U_3O_8 g	U_3O_8 %	$Y_2O_3+U_3O_8$ g	Purity Y_2O_3 %
1	0.01940	48.99	0.02020	51.01	0.01950	99.48
2	0.01940	32.45	0.04040	67.55	0.01970	98.47
3	0.01940	24.25	0.06060	75.75	0.01960	98.97
4	0.03880	65.76	0.02020	34.24	0.03910	99.25
5	0.03880	65.76	0.02020	34.24	0.03900	99.48
6	0.03880	79.34	0.01010	20.66	0.03905	99.35

Observations :

For determinations we used solutions of uranyl nitrate and yttrium nitrate.

From the above tables it can be seen that the smaller the Y_2O_3/U_3O_8 ratio in the initial mixture, the more difficult is the separation. We chose small ratios in order to control the efficiency of the method, although in nature the ratio of these elements is generally much larger.

CONCLUSIONS

Among the mono- and dibasic acids employed for the synthesis of new praseodymium and neodymium compounds, mucic acid is characterized by the possibility of precipitating completely the rare earths under the form of compounds, which are very difficultly soluble in water. This fact led to a method for determining gravimetrically the rare earths, respectively yttrium and for separating them from uranium which, in the above conditions, forms a very stable and soluble complex.

Received January 22, 1963

tum of hydrochloric acid 1 N. Then the separation is repeated in a similar [illegible] the solution, neutralized with ammonium hydroxide to pH [illegible] is precipitated with [illegible] acid. The results thus obtained are very good, the purity of yttrium after two successive precipitations is about [illegible] per cent. Tables [illegible] and [illegible] show the results obtained from laboratory tests. Table [illegible] contains data obtained after a single separation; Table 6 contains data obtained after two separations.

Table 6

Number	Composition of initial mixture				Composition of precipitate after second separation	
test	Y_2O_3	Y_2O_3 %	[illegible]	[illegible]	$Y_2O_3+Ln_2O_3$	[illegible]
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Observations:

For determinations we used solutions of [illegible] nitrate and yttrium nitrate.

From the above tables it can be seen that the smaller the Y_2O_3 : [illegible] ratio in the initial mixture, the more difficult is the separation. We chose small ratios in order to control the efficiency of the operation, although in nature the ratio of these elements is generally much larger.

CONCLUSIONS

Among the many acids which have been employed for the synthesis of new complexing and [illegible] compounds, [illegible] acid is characterized by the possibility of precipitating completely the rare earths under the form of compounds which are very difficultly soluble in water. This has led to a method for determining gravimetrically the rare earths, respectively yttrium, and for separating them from thorium which, in the above conditions, forms a very stable and soluble complex.

Received [illegible] 19[illegible]

DIE AMPEROMETRISCHE BESTIMMUNG VON HF(IV) MITTELS TARTRAZIN UND FLAVAZIN L (FREIE SÄURE)

VON

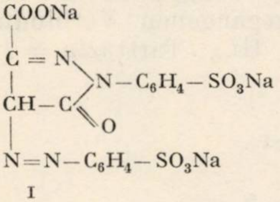
GR. POPA, GH. BAIULESCU und S. MOLDOVEANU

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Universität zu Bukarest

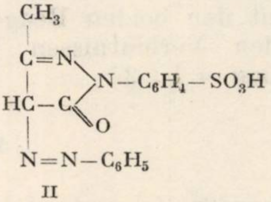
Es werden zwei neue Methoden für die amperometrische Titration von Hf (IV) vorgeschlagen. Als Reagenzien werden die Azopyrazolonfarbstoffe Tartrazin und Flavazin L (freie Säure) benutzt. Dieselben gestatten die Bestimmung von einem 0,3 bis 2 mg Hf-Gehalt.

Bisher ist nur eine einzige amperometrische Bestimmungsmethode von Hf(IV) bekannt, bei der Kupferon als Reagens benutzt wird [1].

Bei der vorliegenden Methode werden zur amperometrischen Bestimmung von Hf(IV) zwei Azopyrazolonfarbstoffe benutzt, und zwar: Tartrazin (I) und Flavazin L (freie Säure) (II).



I



II

Die genannten Reagenzien wurden zur Fällung von Zirkonium [2], [3] und dessen amperometrischen Bestimmung benutzt [4], [5].

Da man das Halbwellenpotential von Hf(IV) in wäßriger Lösung nicht kennt [6], wurde bei dem durch Versuche ermittelten Potential von —1,8 V gearbeitet.

Die amperometrischen Hf(IV)-Titrierversuche wurden bei $-0,85$ V, das Potential bei dem Zr(IV) und Hf(IV) amperometrisch aus Flußsäurelösung titriert werden, sowie auch bei $-1,45$ V, $-1,6$ V, $-1,8$ V, $-2,0$ V, durchgeführt.

Bei allen diesen Versuchen wurde als Reagens Flavazin L (freie Säure) benutzt.

Die Ergebnisse der Titration sind in Bild 1 dargestellt.

Die bei $-1,8$ V ausgeführte Titration zeigt den üblichen Titrationskurvenverlauf und gestattet den exakten Äquivalenzpunkt zu ermitteln.

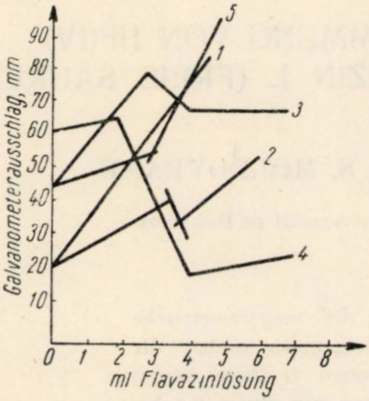


Bild 1. — Titrationsdiagramm von 1 ml 0,1 % Hf (IV)-Oxychloridlösung, bei verschiedenen Potentialen, unter Anwendung von Flavazin L.

1, Kurve bei $-0,85$ V; *2*, Kurve bei $-1,45$ V; *3*, Kurve bei $-1,6$ V; *4*, Kurve bei $-1,8$ V; *5*, Kurve bei $-2,0$ V.

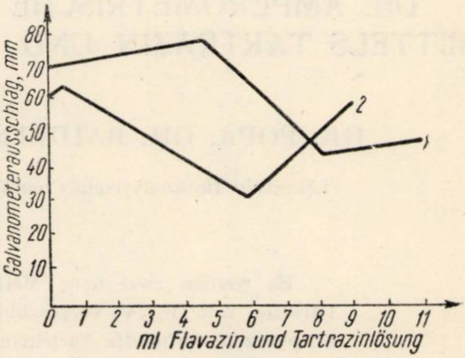


Bild 2. — Titrationsdiagramm von 2 ml Hf(IV)-Oxychloridlösung mittels *1*-Flavazin L und *2*-Tartrazin.

Bild 2 stellt zwei Titrationsbeispiele dar; das eine mittels Flavazin L (freie Säure), das andere mittels Tartrazin.

Aus den bei der Titration verbrauchten Reagenzien wird entnommen, daß die mit den beiden Reagenzien eingegangenen Verbindungen sich in folgenden Verhältnissen befinden: Hf : Tartrazin = 1 : 1 und Hf : Flavazin = 1 : 2.

ARBEITSWEISE

Es wurden folgende Lösungen benutzt:

— eine 0,1prozentige Tartrazin- oder Flavazin L (freie Säure)-Lösung,

— eine 0,1prozentige Hf-haltige $HfOCl_2 \cdot 8\ H_2O$-Lösung.

Die Titration erfolgt bei 70°C. Die Hf(IV)-Lösung wurde in der Zelle mit einer 10—15fachen Wassermenge verdünnt und besaß einen pH-Wert von 1—1,5.

Der Sauerstoff wurde durch Durchleiten von Methan, während 10 Minuten, ausgetrieben.

Der Äquivalenzpunkt wurde an einem Polarographen nach Heyrowsky LP 55 (1958) abgelesen. Es wird mit einer Bezugselektrode nach Neuberger gearbeitet.

Das Reagens wird in Zeitabständen von 2 min zugegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben.

Tabelle 1

Amperometrische Titration von Hf(IV) mittels Tartrazin

Versuchs-Nr.	$HfOCl_2 . 8H_2O$-Lösung ml	Angewandte Hf-Menge mg	Gefundene Hf-Menge mg	Differenz %
1	0,5	0,5	0,5	—
2	1	1	0,976	−2,4
3	1	1	0,979	−2,1
4	1	1	1	—
5	1	1	1	—
6	1,5	1,5	1,5	—
7	2	2	1,982	−0,9
8	2	2	2,002	+0,1

Tabelle 2

Amperometrische Titration von Hf (IV) mittels Flavazin L (freie Säure)

Versuchs-Nr.	$HfOCl_2 . 8H_2O$-Lösung ml	Angewandte Hf-Menge mg	Gefundene Hf-Menge mg	Differenz %
1	0,3	0,3	0,3	—
2	0,5	0,5	0,5	—
3	1	1	0,997	−0,3
4	1	1	0,997	−0,3
5	1,2	1,2	1,170	−3,5
6	1,5	1,5	1,5	—
7	2	2	1,994	−0,3
8	2	2	1,994	−0,3

Eingegangen am 27. Februar 1963

LITERATUR

1. P. I. ELVING, E. C. OLSON, Analyt. Chem., **11** (1955).
2. GH. BAIULESCU, L. TURCU, Analyt. chim. Acta, **21**, 200 (1959).
3. GR. POPA, GH. BAIULESCU, D. CRUCERU, R. LERCH, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **9**, 4 (1961).
4. GR. POPA, D. NEGOIU, GH. BAIULESCU, Analyt. chim. Acta, **22**, 200 (1960).
5. GR POPA, GH. BAIULESCU, D. CRUCERU, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R. (unter Druck).
6. M. M. LATIMER, *Oxidation States of Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2. Aufl., New York, 1952.

1883

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

C. A. RĂDULESCU, *Proprietățile țițeiurilor romînești* (Les propriétés des pétroles bruts roumains), 357 p. + 9 pl., 19,90 lei.

J. REICHEL, *Tehnologia coloranților antrachinonici* (Technologie des colorants antraquinoniques), 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

A. CĂLUȘARU, *Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă* (Dépôt électrolytique des métaux sous forme dispersée), 320 p.+3 pl., 21,40 lei.

ILIE VASILESCU, *Enzimele* (Les enzymes), 429 p., 22,80 lei.

T. NĂȘCUȚIU, *Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice* (Chromatographie sur papier des substances minérales), 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

SILVIA IONESCU, *Reacții chimice induse de radiațiile ionizante* (Réactions chimiques induites par les radiations ionisantes), 271 p., 15 lei.

PRINTED IN RUMANIA

31

REVUE DE CHIMIE
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
JOURNAL OF CHEMISTRY
ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE

Cette publication a paru jusqu'à cette date comme suit :

tome I, 1956 :
N° 1 édition en langue russe . . . . 6,70 lei
N° 1 édition en d'autres langues étrangères . . . . 5,85 lei
N° 2 édition franco-anglo-allemande . . . . 6,35 lei
tome II, 1957 :
N° 1 . . . . 7,25 lei
N° 2 . . . . 7,75 lei
tome III, 1958 :
N° 1 . . . . 7,05 lei
N° 2 . . . . 4,15 lei
tome IV, 1959 :
N° 1 . . . . 5,90 lei
N° 2 . . . . 6,20 lei
tome V, 1960 :
N° 1 . . . . 7,85 lei
N° 2 . . . . 8,45 lei
tome VI, 1961 :
N° 1 . . . . 8,45 lei
N° 2 . . . . 8,40 lei
tome VII, 1962 :
N° 1 . . . . 7 lei
N° 2 . . . . 7 lei
tome VIII, 1963 :
N° 1 . . . . 7 lei

Les commandes faites en Roumanie seront adressées soit directement, soit par la poste, à la

LIBRĂRIA ACADEMIEI R.P.R.

27, Calea Victoriei, București

Pour toute commande faite à l'étranger (fascicules ou abonnements) s'adresser à

CARTIMEX

Boîte postale	Почтовый ящик	P.O.B.	Postfach
134—135	134—135	134—135	134—135
Bucarest	Бухарест	Bucharest	Bukarest
Roumanie	Румыния	Rumania	Rumänien

ou bien à ses représentants à l'étranger.

I. P. Informația c. 3974

43.426 Lei 7.—

F 1103

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

Revue de chimie

tome VIII, 1963, nº 1

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

PRINTED IN RUMANIA

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVUE DE CHIMIE

TOME VIII

1963

No 1

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

COMITÉ DE RÉDACTION

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Populaire Roumaine, *rédacteur en chef*;
I. G. MURGULESCU, R. RIPAN, E. ANGELESCU, CR. SIMIONESCU, CORIOLAN DRĂGULESCU, membres de l'Académie de la République Populaire Roumaine;
I. MATEI, C. MACAROVICI, D. ISĂCESCU, membres correspondants de l'Académie de la République Populaire Roumaine.

REVUE DE CHIMIE
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
JOURNAL OF CHEMISTRY
ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE

SOMMAIRE
СОДЕРЖАНИЕ
CONTENTS
INHALT

Tome VIII, No 1 1963

Page

I. G. MURGULESCU und ELENA CONSTANTINESCU, Bestimmungen von Elektrodennormalpotentialen 5
G. D. MATEESCU, MARGARETA AVRAM, DOINA DINU and C. D. NENITZESCU, Infrared Spectrum of Dibenzotricycloöctadiene 13
ECATERINA CIORĂNESCU and DAN RĂILEANU, Potential Anticancer Agents. II. "Urethane" and "Phosphoramidic" Nitrogen Mustards derived from Sexual Hormones 21
P. SPACU, ILEANA ALBESCU and EUGENIA DRAGOMIR, Refractometric study on the formation in aqueous solution of lanthanum and cerium complex halides 31
И. Г. МУРГУЛЕСКУ и Е. СЕГАЛ, Кинетика термического разложения некоторых комплексных амминов 51
К. Д. НЕНИЦЕСКУ, Д. РЭЙЛЯНУ и Н. АНГЕЛИДЕ, Новый синтез эфира 3-индолилпировиноградной кислоты 59
I. G. MURGULESCU, V. E. SAHINI et L. BOLFA, Etude spectrale dans l'infrarouge de l'isomérie *cis-trans*. I. Dioxalates complexes du chrome . . . 65
TATIANA ONCESCU et V. E. SAHINI, Etude spectrale dans l'infrarouge de l'isomérie *cis-trans*. III. Dioxalato-diaquomanganate de potassium . . . 73
MARGARETA AVRAM, G. D. MATEESCU, DOINA DINU, I. G. DINULESCU and C. D. NENITZESCU, Investigations in the Cyclobutane Series (VIII). Adducts of Benzocyclobutadiene with Cyclic Dienes 77
E. АНДЖЕЛЕСКУ и О. ХЕРЕР, Фазовые превращения при гелификации ассоциационных коллоидов. I. Термодинамические характеристики 87
P. SPACU, ELENA ANTONESCU, MARIA MAVRODIN and SILVIA ȘERBAN, Contributions to the separation of yttrium from lanthanum and cerium . 95
С. ШТЕРНБЕРГ и Д. И. МАРКИДАН, Определение термодинамической активности при помощи диаграмм плавления, для смесей расплавленных солей, образующих химические соединения 115
DUMITRU NEGOIU und CLAUDIA VASILESCU, Das Studium der Reaktion zwischen U(VI)- und Natriumsalz der *para*-Aminosalizylsäure . . . 123
E. ANGELESCU et G. NICOLAU, Recherches sur le dédoublement des racémiques en isomères optiques à l'aide de composés d'insertion 133
A. T. BALABAN, E. BARABAS and C. MĂNTESCU, A product obtained from benzoin and beryllium chloride 139

RÉDACTION: BUCAREST, 125, CALEA VICTORIEI

BESTIMMUNGEN VON ELEKTRODENNORMALPOTENTIALEN

VON

I. G. MURGULESCU

MITGLIED DER AKADEMIE DER RUMÄNISCHEN VOLKSREPUBLIK

und ELENA CONSTANTINESCU

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität Bukarest

Aus EMK-Messungen wurden die Elektrodennormalpotentiale für Hg, Hg_2^{++} ; Ag, Ag^+ ; Pb, Pb^{++} und Cu, Cu^+ bestimmt. Die beiden ersten Potentiale sind im bezug auf die Wasserstoffnormalelektrode, die letzteren aus Amalgamketten gemessen worden. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Literaturangaben gut überein.

In vorliegender Arbeit haben wir uns vorgenommen, die Elektrodennormalpotentiale von Hg, Hg_2^{++} ; Ag, Ag^+ ; Pb, Pb^{++} und Cu, Cu^+ zu überprüfen. Von diesen werden erstere oft für das elektrochemische Praktikum verwendet; die letzten zwei benötigen einer Kontrolle, da die von den verschiedenen Forschern angegebenen Werte sich stark unterscheiden.

Zu diesem Zweck wurde die EMK folgender Ketten gemessen :

Hg/Hg_2Cl_2 (gesätt) HCl (m)/Pt (H_2)
Ag/AgCl (gesätt) HCl (m)/Pt (H_2)
Cu_x Hg/CuCl (gesätt) HCl (m)/Pt (H_2)
Pb_x Hg/$PbCl_2$ (gesätt) HCl (m)/Pt (H_2)
Cu_x Hg/CuCl (gesätt) HCl (m) Hg_2Cl_2/Hg
Pb_x Hg/$PbCl_2$ (gesätt) HCl (m) Hg_2Cl_2/Hg

Diese Ketten sind durch die Abwesenheit von Diffusionspotentialen gekennzeichnet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der für die Wasserstoffelektrode notwendige Wasserstoff wurde durch Elektrolyse einer 15%igen NaOH-Lösung unter Verwendung eines Elektrolysenapparates mit drei Nickelelektroden hergestellt. Zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffes wurde das Gas über Palladiumasbest bei 400 °C und durch ein Spülgefäß geleitet, das Salzsäure derselben Konzentration wie die Meßzelle enthielt.

Alle EMK-Messungen sind an einem PPTV-1 Potentiometer mit einer Ablesegenauigkeit von 0,01 mV ausgeführt worden. Zum Vergleich wurden ein Westonelement (1,0183 V) und als Nullinstrument ein bis $2\cdot 10^{-9}$ A/mm empfindliches Spiegelgalvanometer benützt.

Die Bestimmungen wurden bei 25 °C ausgeführt, wozu ein Ultrathermostat Höppler Verwendung fand.

ERGEBNISSE

DAS NORMALPOTENTIAL DER QUECKSILBERELEKTRODE : $E^{\circ}_{Hg,\ Hg_2^{++}}$

Der erste Wert dieses Normalpotentiales ist von Linhart [1] festgelegt worden. Es folgten die Bestimmungen von Brodsky [2] und eine Wiederholung von Linharts Messungen durch Christensen [3]. Wir benützten folgende Kette :

$$^{+}Hg/Hg_2Cl_2\ (\text{gesätt})\ HCl\ (m)/Pt\ (H_2)^{-}$$

Die Bestimmungen wurden in einer Linhart-Zelle ausgeführt. Die Wasserstoffelektrode bestand aus einem zum Teil in die Lösung eingetauchten platinierten Platinplättchen. Der verwendete Wasserstoff wurde nach dem oben erwähnten Verfahren hergestellt. Die Lösungen wurden aus analysenreinen Substanzen unter Verwendung von doppeltdestilliertem Wasser zubereitet.

Die stattfindende Hauptreaktion :

$$Hg_2^{++} + H_2\ (g) \rightleftarrows 2\ Hg\ (fl) + 2\ H^{+}$$

führt zu folgendem Ausdruck für die EMK :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H^+}}{a_{Hg_2^{++}}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H^+} \cdot a^2_{Cl^-}}{a_{Hg_2^{++}}\, a^2_{Cl^-}}$$

Unter Berücksichtigung der mittleren Aktivitäten und Verwendung der Aktivitätskoeffizienten ergibt sich :

$$E = E^{\circ}_{Hg,\ Hg_2^{++}} - \frac{2RT}{F} \ln f \cdot m + \frac{RT}{2F} \ln\ K_{Hg_2Cl_2}$$

wo m den Molgehalt der Salzsäure und $K_{Hg_2Cl_2}$ die Löslichkeitskonstante des Kalomels bedeuten. Werden die Werte von R, T und F eingesetzt und zum Zehnerlogarithmus übergegangen so erhält man :

$$E^\circ_{Hg,\,Hg_2^{++}} = E + 0{,}1183 \log f \cdot m - 0{,}029575 \log K_{Hg_2Cl_2}$$

Aus diesem Ausdruck ergibt sich nach Einführen der experimentell bestimmten EMK und der Werte von f, m und K das gesuchte Normalpotential : $E^\circ_{Hg,Hg_2^{++}}$.

Der genaueste Wert für die in obiger Gleichung verwendete Löslichkeitskonstante ist der Arbeit von Brodsky [2] entnommen. Es beträgt $K_{Hg_2Cl_2} = 1{,}15 \cdot 10^{-18}$. Die Werte der Aktivitätskoeffizienten für HCl sind tabelliert [4]. Die erhaltenen Ergebnisse sind weiter unten angeführt.

m HCl	E (exp), Volt	f HCl	E°, Volt
1,0	0,27799	0,8090	0,7976
0,1	0,39902	0,7964	0,7996
0,05	0,43170	0,8304	0,7987
		Mittelwert :	0,7986

Der in dieser Arbeit erhaltene Wert ist identisch mit dem von Linhart bestimmten (0,7986) und stimmt zufriedenstellend mit dem von Christensen angeführten (0,798) überein.

DAS NORMALPOTENTIAL DER SILBERELEKTRODE : $E^\circ_{Ag,\,Ag^+}$

Das Silber gehört zu der Metallgruppe, deren Potentiale sehr genau bestimmbar sind und deshalb oft als Bezugselektrode verwendet werden. Verschiedene Forscher [1], [5] — [9] haben in verschiedenen Systemen und Lösungen Messungen ausgeführt, wobei übereinstimmende Ergebnisse erhalten wurden.

Zur Bestimmung des Normalpotentials des Silbers verwendeten wir folgende Kette :

$$^{+}\,Ag/AgCl\ (gesätt)\ HCl\ (m)/Pt\ (H_2)^{-}$$

Wie auch bei der oben untersuchten Quecksilberkette wurde eine Linhart-Zelle verwendet. Die Silberelektrode wurde durch elektrolytische Abscheidung des Silbers, aus $AgNO_3$-Lösung auf dem Platindraht der Meßzelle erhalten. Darauf wurde mit festem AgCl (aus mit AgCl bei 25°C gesättigter HCl-Lösung) überzogen. Weiterhin wurde wie im vorangehenden Fall gearbeitet. Für die stattfindende Reaktion :

$$Ag^+ + \tfrac{1}{2} H_2\,(g) \rightleftarrows Ag\,(f) + H^+$$

ergibt sich folgender Ausdruck der EMK :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{Ag^+}}$$

Aus ähnlichen Erwägungen wie beim vorigen System erhält man folgende Gleichung für das Normalpotential, E°_{Ag,Ag^+}

$$E^{\circ}_{Ag,Ag^+} = E + \frac{2RT}{F} \ln f \cdot m - \frac{RT}{F} \ln K_{AgCl}$$

bzw.

$$E^{\circ}_{Ag,Ag^+} = E + 0{,}1183 \log f \cdot m - 0{,}05915 \log K_{AgCl}$$

Die Löslichkeitskonstante $K_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ und die Aktivitätskoeffizienten wurden den Tabellen [4] entnommen.

Für E°_{Ag,Ag^+} wurden die unten angeführten Werte erhalten :

mHCl	E (exp) Volt	f HCl	E°_{Ag,Ag^+}, Volt
0,1	0,35340	0,7964	0,7998
0,01	0,46607	0,9040	0,8007
0,002	0,54466	0,9521	0,7992
		Mittelwert :	0,7999

Der von uns erhaltene Wert stimmt mit den Literaturangaben gut überein.

DAS NORMALPOTENTIAL DER KUPFERELEKTRODE : E°_{Cu,Cu^+}

Bezüglich des Elektrodennormalpotentials des Systems Cu, Cu^+ sind die Arbeiten von Luther [10], Fenwick [11] und Wakkad [12] bekannt. Trotzdem ist sein Wert nicht mit Sicherheit bekannt, da sich die Ergebnisse bis zu 40 mV voneinander unterscheiden. In vorliegender Arbeit wurde eine genaue Bestimmung des Wertes dieses Potentials unter möglichster Ausschließung der Fehlerquellen verfolgt.

Zu diesem Zwecke war vor allem die Benützung einer leicht reproduzierbaren Kupferelektrode notwendig. Dazu verwendeten wir elektrolytisches biphasisches Kupferamalgam, darin sich das Kupfer wie ein reines Metall verhält.

Wir untersuchten zuerst die Kette :

$$-Cu_xHg/CuCl \text{ (gesätt) } HCl\ (m)/Hg_2Cl_2 \text{ (gesätt)}/Hg+ \quad x = 0{,}95\,\%$$

Das Kupferamalgam wurde durch Elektrolyse einer mit n-H_2SO_4, leicht angesäuerten Kupfersulfatlösung, unter Anwendung eines Stromes von 5 Amp/dm² Quecksilberoberfläche hergestellt. Es wurde mit einer Platinanode gearbeitet. Das Kupferchlorür CuCl wurde nach Denigès erhalten.

Die ausgeführten Messungen haben gezeigt, daß die EMK praktisch von der Konzentration der benützten Salzsäurelösung unabhängig ist. Es wurde 0,1 n- und 0,05 n-HCl verwendet, um die Bedingungen zu erreichen, unter denen die Wirkung der zwei von der Clorionenkonzentration

der Salzsäurelösungen bedingten Faktoren herabgesetzt wird: a) die Bildung des Komplexiones $CuCl_2^-$ in konzentrierteren Lösungen und b) das Auftreten des Cu^{++}-Ions in verdünnteren Lösungen.

Unter Berücksichtigung der in der Kette stattfindenden Reaktion:

$$2Cu\ (Amalg) + Hg_2^{++} \rightleftarrows 2Cu^+ + 2\ Hg\ (fl)$$

erhält man folgenden Ausdruck für die EMK:

$$E = E^\circ_{Cu,\,Cu^+} + E^\circ_{Hg,\,Hg_2^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K^2_{CuCl}}{K_{Hg_2Cl_2}}$$

wo E die experimentell bestimmte EMK und

$$E^\circ_{Hg,\,Hg_2^{++}} = 0{,}7986\ V \quad \text{(vorher bestimmt)}$$

$$K_{Hg_2Cl_2} = 1{,}15 \cdot 10^{-18}$$

$$K_{CuCl} = 9{,}468 \cdot 10^{-7}$$

darstellen. Die letztere Löslichkeitskonstante haben wir aus dem Löslichkeitsprodukt $L_{CuCl} = 1{,}02 \cdot 10^{-6}$ (bei 25°C) berechnet. Es ergibt sich:

mHCl	E (exp) Volt	E°_{Cu,Cu^+}, Volt
0,1	0,1360	0,4884
0,05	0,1365	0,4879
	Mittelwert:	0,4881

Zur Bestätigung des Wertes für das Normalpotential der Cu, Cu^+-Elektrode haben wir auch unmittelbare, auf die Wasserstoffelektrode bezogene Messungen ausgeführt, wobei folgende Kette verwendet wurde:

$$+\ Cu_xHg/CuCl\ (gesätt)\ HCl\ (m)/Pt\ (H_2)-$$

Die stattfindende Hauptreaktion

$$Cu^+ + 1/2\ H_2(g) \rightleftarrows Cu\ (f) + H^+$$

führt zu folgendem Ausdruck für die EMK:

$$E = E^\circ_{Cu,\,Cu^+} - \frac{2RT}{F} \ln f \cdot m + \frac{RT}{F} \ln K_{CuCl}$$

die die Berechnung des Potentials E°_{Cu,Cu^+} ermöglicht:

$$E^\circ_{Cu,\,Cu^+} = E + 0{,}1183 \log f \cdot m - 0{,}05915 \log K_{CuCl}$$

Wir erhielten:

mHCl	f HCl	E (exp) Volt	$E^\circ_{Cu,\,Cu^+}$, Volt
0,1	0,7984	0,2630	0,4893
0,05	0,8304	0,2952	0,4880
		Mittelwert:	0,4886

Zwischen diesem und dem oben erhaltenen Wert, beträgt der Unterschied weniger als 1 mV. Als Mittelwert kann man 0,4883 Volt annehmen.

Der von uns erhaltene Wert stimmt vorzüglich mit dem von Wakkad (0,48±0,01 V) und gut mit dem von Luther (0,487), der eine verkupferte Platinelektrode verwendet hatte, überein.

Die Wasserstoff- und die Kupferchlorürelektroden waren durch ein Gefäß verbunden, das HCl-Lösung derselben Konzentration wie die beiden Halbelemente enthielt um das Entstehen eines Diffusionspotentials zu vermeiden.

Um die Genauigkeit unserer Ergebnisse zu überprüfen war das Zwischengefäß noch mit einer dritten Öffnung versehen, die die Verbindung mit einer Kalomelelektrode ermöglichte, deren HCl-Konzentration die gleiche wie in den anderen Elektroden war. Das so aufgebaute System ermöglichte somit die Messung von drei Ketten und folglich eine ständige Überprüfung der Wasserstoffelektrode.

(1) $^{-}Cu_xHg/CuCl$ (gesätt) HCl/Hg_2Cl_2 (gesätt)$/Hg^{+}$

(2) $^{+}Cu_xHg/CuCl$ (gesätt) $HCl/Pt\ (H_2)^{-}$

(3) $^{+}Hg/Hg_2Cl_2/HCl/Pt\ (H_2)^{-}$

Unter Verwendung von 0,1 n HCl, waren die gefundenen Werte gleich 0,1360 bzw. 0,2630 und 0,3990 V, in vorzüglicher Übereinstimmung mit obigen Werten.

Schlußfolgernd kann gezeigt werden, daß das Standardpotential des Systems Cu, Cu^{+} unter Verwendung von zwei Kettenarten bestimmt wurde, wobei die erhaltenen Ergebnisse sich im guten Einklang befanden.

DAS NORMALPOTENTIAL DER BLEIELEKTRODE : $\overset{\circ}{E}_{Pb,\,Pb^{++}}$

Das Normalpotential der Pb, Pb^{++}-Elektrode ist von verschiedenen Forschern [7], [13] — [17] bestimmt worden. In den meisten Fällen sind die Messungen in konzentrierten Blei- und Alkalihalogenidlösungen ause geführt worden. Als Bezugselektrode wurde die Normalkalomelelektrode benutzt.

Wie auch beim Kupfer, sind unsere Bestimmungen in HCl-Lösungen entweder im bezug auf die in dieselbe Lösung eingetauchte Wasserstoffelektrode oder Kalomelelektrode ausgeführt worden.

Es wurde gleichfalls biphasisches Amalgam verwendet. Das Bleiamalgam ist elektrolytisch hergestellt worden u.zw. aus der doppelten $Pb(NO_3)_2$-Lösungsmenge als zur Amalgambildung theoretisch notwendig gewesen wäre. Über die $Pb(NO_3)_2$-Lösung wurde vorsichtig HNO_3-Lösung gegossen, die über ein Verbindungsröhrchen mit einem mit derselben HNO_3-Lösung gefüllten Gefäß, worin sich die Anode befand (Platindraht) in Verbindung stand. Diese Arbeitsweise wurde vorgezogen, um ein Absetzen von PbO_2 an der Anode zu verhindern. Die gefällte Bleimenge wurde an einem mit der Elektrolysenzelle in Reihe geschalteten Kupfercoulombmeter bestimmt.

Es wurden folgende Ketten untersucht :

$$^{-}Pb_xHg/PbCl_2 \text{ (gesätt) } HCl\ (m)/Pt\ (H_2)^{+}$$
$$^{-}Pb_xHg/PbCl_2 \text{ (gesätt) } HCl\ (m)/Hg_2Cl_2 \text{ (gesätt) } Hg^{+}$$
$$x = 2{,}2\ \%$$

Im ersten Fall, unter Berücksichtigung der in der Kette stattfindenden Reaktion :

$$Pb\,(f) + 2\,H^{+} \rightleftarrows Pb^{++} + H_2\,(g)$$

ergibt sich folgender Ausdruck für die EMK :

$$E = -\overset{\circ}{E}_{Pb,\,Pb^{++}} + \frac{2RT}{F} \ln f \cdot m - \frac{RT}{2F} \ln K_{PbCl_2}$$

Der Wert der Löslichkeitskonstanten wurde aus der von Ende [18] in verschiedenen HCl-Lösungen bestimmten $PbCl_2$-Löslichkeit abgeleitet. Wir erhielten $K_{PbCl_2} = 2{,}126 \cdot 10^{-5}$. Den übrigen Größen des Ausdruckes für die EMK kommen die bekannten Bedeutungen zu. Für $\overset{\circ}{E}_{Pb,\,Pb^{++}}$ fanden wir :

m HCl	f HCl	E (exp) Volt	$\overset{\circ}{E}_{Pb,Pb^{++}}$, Volt
0,1	0,7964	0,1340	−0,1258

Dieser Wert wird auch beim zweiten System bestätigt, worin die Messungen im bezug auf die Kalomelelektrode ausgeführt worden sind. In diesem Fall findet folgende Reaktion statt :

$$Pb_{(Amalg)} + Hg_2^{++} \rightleftarrows Pb^{++} + 2\,Hg\ (fl)$$

Die EMK ergibt sich zu :

$$E = \overset{\circ}{E}_{Hg,Hg_2^{++}} - \overset{\circ}{E}_{Pb,\,Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{PbCl_2}}{K_{Hg_2Cl_2}}$$

worin :

$$\overset{\circ}{E}_{Hg,\,Hg_2^{++}} = 0{,}7986 \text{ (vorher gefundener Wert)}$$
$$K_{Hg_2Cl_2} = 1{,}15 \cdot 10^{-18}$$
$$K_{PbCl_2} = 2{,}126.10^{-5}$$

Für $\overset{\circ}{E}_{Pb,\,Pb^{++}}$ erhielten wir :

m HCl	E (exp), Volt	$\overset{\circ}{E}_{Pb,Pb^{++}}$, Volt
0,1	0,5323	−0,1260

Die beiden gefundenen Werte unterscheiden sich nur um zwei Zehntel mV. Zugleich besteht eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angeführten Werten. Der Mittelwert beträgt — 0,1259 Volt.

Eingegangen am 12. April 1961

LITERATUR

1. G. N. LEWIS, M. RANDALL, *Thermodynamics*. New York, London, 1923, S. 414, 419.
2. A. E. BRODSKY, Z. Elektrochem., **35**, 833 (1929).
3. W. M. LATIMER, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*. New York, 1952, S. 175.
4. B. E. CONWAY, *Electrochemical Data*. Amsterdam-Houston-London-New York, 1952, S. 93.
5. J. B. CHOUPEK, V. Z. DANES, Coll. Czech. Chem. Comm., **4**, 124 (1932). C. A., **26**, 5818.
6. J. J. LINGANE, W. D. LARSON, J. Amer. chem. Soc., **58**, 2647 (1936).
7. K. FARAGÓ, Acta lit. sci. regiae. Univ. Hung. Francisco-Josephinae Sect. Chem. Mineral. Phys., **5**, 193 (1937) ; C. A., **1938**, 2033.
8. B. B. OWEN, S. R. BRINKLEY, J. Amer. chem. Soc., **60**, 2233 (1937).
9. J. POURADIER, A. M. VENET, H. CHATEAU, J. Chim. phys., **51**, 375 (1954).
10. R. LUTHER, Z. phys. Chem., **34**, 488 (1900).
11. F. FENWICK, J. Amer. chem. Soc., **48**, 860 (1926).
12. EL. WAKKAD, J. chem. Soc. (London), 3563 (1950).
13. K. JELLINEK, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. III. Stuttgart, 1930, S. 819.
14. G. SCATCHARD, F. TEFFT, J. Amer. chem. Soc., **52**, 2272 (1930).
15. M. RANDALL, Y. CANN, J. Amer. chem. Soc., **52**, 589 (1930).
16. W. CARMODY, J. Amer. chem. Soc., **54**, 210 (1932).
17. H. FROMHERZ, Z. physik. Chem., **153**, 383 (1931).
18. C. L. ENDE, Z. anorg. allg. Chem., **26**, 148 (1901).

INFRARED SPECTRUM OF DIBENZOTRICYCLOÖCTADIENE

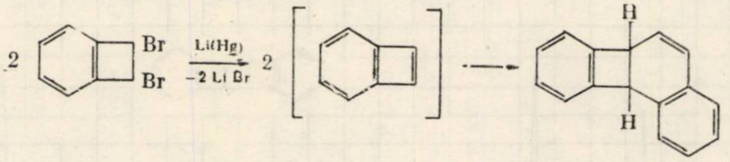
BY

G. D. MATEESCU, MARGARETA AVRAM, DOINA DINU
and C. D. NENITZESCU
MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R.
BUCHAREST

The present paper records the infrared spectrum of a new benzocyclobutadiene dimer. Analysis of this spectrum confirms that the structure of this compound is 3,4,7,8-dibenzotricyclo-[4,2,0, $0^{2.5}$]-octadiene-(3,7), in agreement with the results of chemical investigations.

By elimination of bromine from 1,2-dibromobenzocyclobutene (I) with metallic zinc, M. P. Cava and D. R. Napier [1] obtained, in place of the expected benzocyclobutadiene (II), a hydrocarbon $C_{16}H_{16}$ with m.p. 74°C, for which they proved the structure of dihydrobenzobiphenylene (III). These authors plausibly admitted that benzocyclobutadiene, initially formed in the reaction, is unstable and reacts with itself leading to a dimer of structure III :

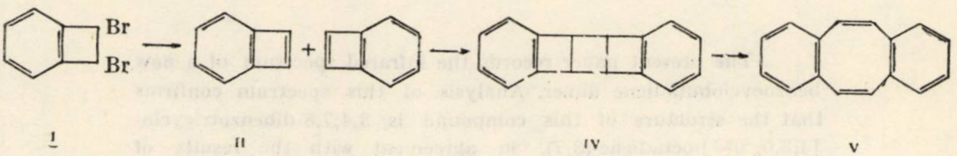


I II III

From the viewpoint of reactivity, one could expect benzocyclobutadiene to be intermediate between the very unstable cyclobutadiene and the stable dibenzocyclobutadiene (biphenylene). In order to prove rigorously the apparition of benzocyclobutadiene as a transient inter-

mediate, there are two possible methods : its trapping as a complex with a metal [2] or as an adduct with a diene or a dienophile. The latter possibility is discussed in another paper [3].

It is known that cyclobutadiene although unstable, forms relatively stable metallic complexes with mercury and with silver nitrate [4]. By analogy it was attempted to trap benzocyclobutadiene under the form of complexes with various metals, for instance nickel. Although this purpose was not yet reached, in the present working conditions, we obtained some unexpected results described below. In one of the experiments we tried to eliminate bromine from dibromobenzocyclobutene with lithium amalgam in the presence of nickel-tetracarbonyl in the hope of obtaining nickel complex of benzocyclobutadiene. Instead of such a product, a hydrocarbon $C_{16}H_{16}$ with m.p. 133°C and molecular weight corresponding to this formula was formed in good yield. This is therefore a new dimer of benzocyclobutadiene [2] different from that obtained by M. P. Cava and D. R. Napier. This compound can be isomerised by heat passing into the known 1,2,5,6-dibenzocycloöctatetraene (V). On the basis of this new reaction as well as of the saturated character of the compound, structure IV i.e. 3,4,7,8-dibenzotricyclo-[4,2,2,$0^{2,5}$]-octadiene-(3,7) was attributed to the new dimer.



The purpose of the present paper is to verify, by means of IR spectra the structure admitted on the basis of the chemical behaviour of the compound.

EXPERIMENTAL PART

The infrared spectrum was determined with a double-beam Jena-UR 10 spectrophotometer in the range 667–5 000 cm^{-1} (15–2 μ) using

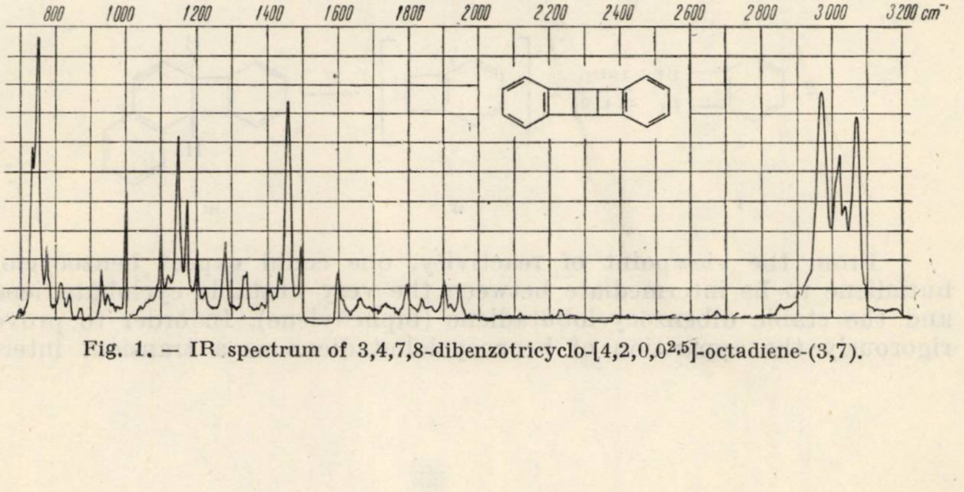


Fig. 1. — IR spectrum of 3,4,7,8-dibenzotricyclo-[4,2,0,$0^{2,5}$]-octadiene-(3,7).

sodium chloride and lithium fluoride prisms in order to obtain optimum spectral resolutions. The solvents employed were carbon disulphide between 667 — 1 315 cm^{-1} and carbon tetrachloride between 1 315 — 5 000 cm^{-1}.

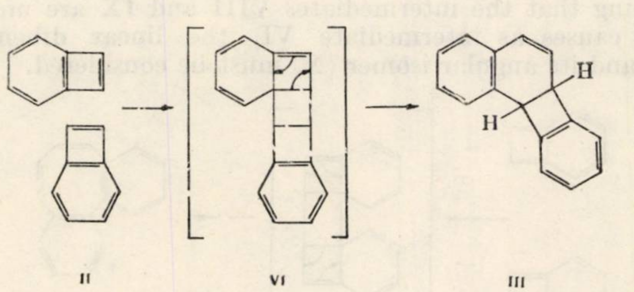
The table below shows the position and relative intensity of the absorption bands of dibenzotricycloöctadiene.

3 091	1 870 vw	1 430 w	1 172 m	840 w
3 068 s	1 835 vw	1 405 vw	1 148 s	815 w
3 034 w	1 790 w	1 385 vw	1 120 w	773 m
3 018 s	1 730 vw	1 325 w	1 098 m	747 vs
2 968 vs	1 660 vw	1 340	998 sm	731 ms
1 935 w	1 599 w	1 280 m	948 w	700 vw
1 920 vw	1 495 m	1 225 vw	932 mw	
1 900 w	1 458 vs	1 200 m	870 vw	

very strong = vs; medium = m; very weak = vw.
strong = s; weak = w;

DISCUSSION OF THE RESULTS

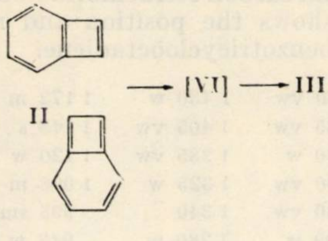
According to M. P. Cava and D. R. Napier [1] the formation of the dimer III could be explained by a diene synthesis where one benzocyclobutadiene molecule is a diene and the second molecule is a dienophile.



II VI III

While the behaviour of benzocyclobutadiene as a dienophile is based on precisely established analogies [3], its behaviour as a diene with the participation of the aromatic sextet in the diene synthesis is doubtful. In the case of the simple cyclobutadiene, no reactions in which this compound takes part as a diene or a dienophile are known until now. On the contrary, cyclobutadiene presents a pronounced tendency towards cyclodimerisation (cycloaddition), with the formation of an additional cyclobutanic ring [5]. If we admit that this kind of reaction prevails also in the case of benzocyclobutadiene a limiting orthoquinonoid structure

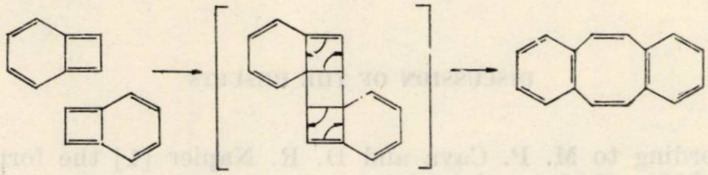
(VII) is possible which would react with the normal structure (II) and lead to an intermediate (VI) of the same type as the one above.



II → [VI] → III

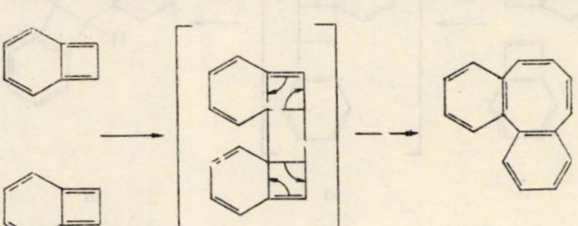
VII

The unstability of the intermediate VI is naturally explained by its tendency to re-form the aromatic sextet. If the possibility of a structure VII is admitted, the following two reaction modes must be also considered :



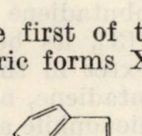
VII VIII V

Presuming that the intermediates VIII and IX are unstable owing to the same causes as intermediate VI, the linear dibenzocycloöctatetraene (V) and its angular isomer (X) must be considered.

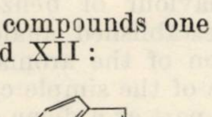


VII IX X

Concerning the first of these compounds one must consider two possible stereoisomeric forms XI and XII :

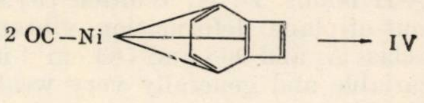


XI



XII

Besides these possible structures, the pentacyclic structure (IV) to which the chemical study has led, must be also considered. In the formation of compounds IV one must admit that benzocyclobutadiene reacts only in form II with the complete exclusion of form VII. This fact could be explained by the hypothesis that II forms with nickel a π-complex (XIII) in which only the π-electrons of the aromatic nucleus would be implied and the cyclobutadienic double bond would remain uncomplexed and consequently able to undergo cyclodimerization.



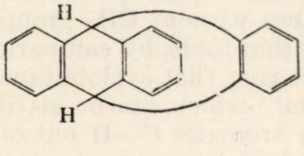
XIII

π-Complexes of type XIII are known with chromium, molibdenum, vanadium and other metal carbonyls, but not with nickel, because the nickel carbonyl complexes are less stable. This explains the catalytic role of nickel carbonyl in the formation of the dimer IV.

The IR spectral analysis excludes structures V and X because in these spectra vibration bands νC—H should appear only above 3 000 cm^{-1}, along with characteristics bands of the system with conjugated double bonds. These bonds are absent in the spectrum of compound IV.

Therefore structure V in both its isomeric forms (XI and XII) and structure X are improbable.

The range of νC—H frequencies gives conclusive indications about the structure of the dimer. In its spectrum bands characteristic to saturated vibrations νC—H appear along with bands corresponding to aromatic νC—H vibrations. The presence of an intense band at 2 968 cm^{-1} which proves the existence of a saturated C—H bond excludes the possibility of a dibenzocycloöctatetraene structure of the dimer, which should present bands only above 3 000 cm^{-1}. The band at 2 968 cm^{-1} is attributed to the valence vibration tertiary νC—H from the central cyclobutanic ring considering that its shift with 60—70 cm^{-1} towards higher frequencies relatively to the position of the tertiary νC—H band in normal alkanes is due to the strain of the system [7]. It is known that the absorption bands due to the valence vibration of tertiary C—H appear at about 2 900 cm^{-1} and are generally of small intensity. The position of these bands is modified by cyclization only in the case of strained systems [7]. The high intensity of the band proves the equivalence of the four bonds considered. The analogous case of benzotrypticene (XIV) can be mentioned, where an intense band appears at 2 979 cm^{-1} evidently due to the vibration of tertiary C—H valence from the bridgehead positions [8].



XIV

The aromatic bands at 3 000 — 3 100 cm^{-1} appear in normal positions and need no special discussions.

The tricycloöctadienic structure IV is supported by the discussion of the low-frequency region between 700—800 cm^{-1}. In this range characteristic bands appear according to different types of substitution in the aromatic nucleus. In the simplest case of ortho-disubstituted compounds where the substituents are identical and monoatomic, the symmetry class allows an appreciation of the shifts at least for vibrations of the atoms implied in C—H bonds. D. H. Whiffen [9] showed that in *ortho*-$C_6H_4D_2$ the C—H out-of-plane deformation vibrations have values of 989 and 895 cm^{-1} in class A_2 and 968 and 783 cm^{-1} in class B_2. While the first three lead to variable and generally very weak absorptions, in the Raman as well as in the IR spectra, a very intense band in the IR spectrum corresponds to the last class. The band with the same intensity at 751 $\pm$ 7 cm^{-1} found in a great number of compounds with *ortho*-disubstituted benzene nucleus corresponds undoubtedly to the same vibration type. The position of the band is independent of the nature of the substitutes. Similar observations were made for polyatomic substitutes. For instance in the *ortho*-xylene spectrum a single intense band at 746 cm^{-1} can be found. Moreover for tetralin [10] the situation is the same. For instance indane presents two bands (752 and 739 cm^{-1}) whose separation in benzocyclobutane is much more pronounced (714 and 718 cm^{-1}) [10].

In the spectrum of the dimer isolated by us three bands appear at 731, 747 and 773 cm^{-1}, the middle one being very intense. By analogy with the above assignments we consider this group of three bands as characteristic for the benzocyclobutane system from the molecule of dimer IV.

Between 900—1 000 cm^{-1} the bands attributed to the vibrations of the cycloalkane skeleton are appearing. According to the indications from literature, the bands due to the cyclobutanic ring in this range appear between 860—1 000 cm^{-1}. The position of these bands seems to be much influenced by the remainder of the molecule. In the unsubstituted cyclobutane the band at 903 cm^{-1} was attributed to a rocking vibration of the ring CH_2 group and not the skeleton vibration [11]. J. M. Derfer and co-workers [12] established monoalkylcyclobutanes constant bands at 917—909 cm^{-1}. L. W. Marrison [13] found that a great number of substituted cyclobutanes present bands between 960—1 000 cm^{-1} and no bands between 910—920 cm^{-1} as was indicated by J. M. Derfer. H. Normant [14] studied a series of compounds with cyclobutane ring and established characteristics bands between 912 and 1 000 cm^{-1}. M. G. Chiurdoglu [15] attributed the apparition of bands between 900—930 cm^{-1} to a rocking vibration of the CH_2 group from the cyclobutane ring because in substituted cyclobutanes without CH_2 groups no bands appear in this range. In exchange the author finds, by comparing the spectra of 80 compounds with cyclobutanic ring that cyclobutane rings without symmetry present a band at 970 cm^{-1} which can be attributed to a ring vibration.

Since in this range aromatic C—H out-of plane deformation vibrations of type A_2 and B_2 also appear, an exact attribution of the vibration

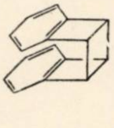
of cyclobutane ring is difficult. However considering the low intensity of the aromatic bands which sometimes do not even appear, and especially by analogy with the results obtained by us with molecules with four-membered rings containing no CH_2 groups or benzenic rings, we can attribute the bands at 930 and 946 cm^{-1} from the spectrum of dimer IV to the vibration of cyclobutanic ring.

The band of medium intensity at 998 cm^{-1} si due to a C—C valence vibration which we attribute to the cyclobutane ring-deformation in accordance with the attribution suggested by J. M. Derfer [12] for alkylcyclobutanes and M. P. Cava for benzocyclobutene [10].

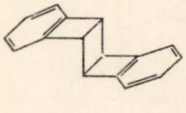
The above observations and attributions constitute conclusive elements which confirm the dibenzotricycloöctadiene structure (IV) for the dimer isolated by us.

In the IR spectrum one can also notice bands characteristic to the aromatic nuclei: 1599, 1495 and 1458 cm^{-1}, C—C valence vibrations belonging to class A_1 and B_1. Overtone and combination bands in the range 1 660—2 000 cm^{-1} are characteristic for the *ortho*-disubstitution of the aromatic nucleus. All other bands between 1 000 and 1 450 cm^{-1} are due to C—H deformation vibrations as well as to C—C valence vibrations from the benzene or cycloalkane rings. Their interference and the influence of the substitution pattern of the aromatic nucleus on their position make an exact attribution difficult.

The tricyclic structure of the dimer allows a *cis-trans* isomerism of the molecule relatively to the central cyclobutanic ring.



XV



XVI

By considering the number of bands theoretically active in IR and the number of bands experimentally found, the structure XVI with C_{2h} symmetry is much probable.

Recently G. W. Griffin[16] obtained by oxidating the dimer IV with ozone, *cis-trans-cis*-cyclobutanetetracarboxylic acid, which confirms the structure XVI proposed.

Received April 15th 1961

REFERENCES

1. M. P. Cava, D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc., **78**, 500 (1956); **79**, 1701 (1957).
2. M. Avram, D. Dinu, C. D. Nenitzescu, Chem. and Ind., **1959**, 257;
M. Avram, D. Dinu, G. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Chem. Ber., **93**, 1789 (1960).
3. C. D. Nenitzescu, M. Avram, D. Dinu, Chem. Ber., **90**, 2541 (1957);
M. Avram, G. Mateescu, D. Dinu, I. G. Dinulescu, C. D. Nenitzescu, Studii şi cercet. chimie, Acad. R.P.R., **9**, 435 (1961);
M. P. Cava, M. J. Mitchell, J. Amer. chem. Soc., **81**, 5409 (1959).

4. M. AVRAM, E. MARICA, C. D. NENITZESCU, Chem. Ber., **92**, 1088 (1959).
5. M. AVRAM, G. MATEESCU, I. G. DINULESCU, E. MARICA, C. D. NENITZESCU, Tetrahedron Letters, **1**, 21 (1961);
   C. D. NENITZESCU, M. AVRAM, E. MARICA, M. MAXIM, D. DINU, Studii şi cercet. chimie, Acad. R.P.R., **7**, 499 (1959).
6. B. NICHOLLS, M. C. WHITING, J. chem. Soc. London, **1959**, 551.
7. L. I. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, London, Methuen Co., 1959.
8. G. WITTIG, H. HÄRLE, E. KNAUSS, K. NIETHAMMER, Chem. Ber., **93**, 951 (1960).
9. R. R. RANDLE, D. H. WHIFFEN, *Molecular Spectroscopy*, Institute of Petroleum, G. Sell, London, 1955;
   G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Comp., New York, 1960.
10. R. NORMAN JONES, C. SANDORFY, *The Application of I. R. and R. Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, in A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, vol. IX, Interscience, London, 1956;
   M. P. CAVA, D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc., **80**, 2255 (1958).
11. T. P. WILSON, J. chem. Phys., **11**, 369 (1943); see [7].
12. J. M. DERFER, E. E. PICKETT, C. E. BOARD, J. Amer. chem. Soc., **71**, 2482 (1949).
13. L. W. MARRISON, J. chem. Soc. London, **1951**, 1614.
14. H. NORMANT, P. MAITTE, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 1427.
15. M. G. CHIURDOGLU, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 1428.
16. G. W. GRIFFIN, private communication.

POTENTIAL ANTICANCER AGENTS. II

"URETHANE" AND "PHOSPHORAMIDIC" NITROGEN-MUSTARDS DERIVED FROM SEXUAL HORMONES*)**)

BY

ECATERINA CIORĂNESCU

CORRESPONDING MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

and DAN RĂILEANU

Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R.

BUCHAREST

In order to obtain an increase of the antitumoral activity and to achieve a selective transport of nitrogen-mustards, the $(ClCH_2CH_2)_2N$- group was fixed upon sexual hormone molecules.

A series of urethane and phosphoramidic nitrogen-mustards from the class of sexual hormones were synthesized, namely : hexestrol N, N, N′, N′-tetrakis (2-chloroethyl) dicarbamate, stilbestrol N, N, N′, N′-tetrakis (2-chloroethyl) dicarbamate, hexestrol N, N, N′, N′-tetrakis (2-chloroethyl) diphosphoramidate and testosterone N, N-bis (2-chloroethyl) carbamate.

The corresponding halogen-free urethanes necessary for the physiological testing have also been obtained. The products synthesized maintain both their hormonal and cytostatic activity.

The treatment with estrogenic and androgenic hormones of sexual gland tumours is one of the important methods used in oncology. It was recently shown that the simultaneous use of sexual hormones and of alkylating agents with cytostatic action is more efficient in certain cases than the separate treatment with each compound [1], [2], [3].

---

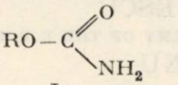
*) Presented as part of a paper at the 8th International Cancer Congress; *"Eighth International Cancer Congress, Moscow, July 22 — 28, 1962, Abstracts of papers"*, Medgiz, Moscow, 1962, p. 314; Angew. Chem., *74*, 876, (1962).

**) The Rumanian version of this paper was published in "Studii cerc. chimie Acad. R.P.R.," *10*, 295, (1962).

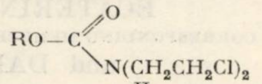
Taking into account these results and the observations concerning the modifications produced by cytostatic substances on the structure of endocrine glands [4], the grafting of a group with cytostatic action on the molecule of sexual hormones seemed advisable. Such compounds were generally not yet studied. Thus one could obtain, besides an intensification of the antitumoral activity of the type mentioned above, a more selective transport of the cytostatic group towards the glandular tissue. As it is known, one of the important drawbacks of the compounds used in the treatment of malignant tumours is their lack of specificity towards neoplasic tissues.

In the present paper we synthesized several compounds starting from natural or synthetical sexual hormones on which the $(ClCH_2CH_2)_2N$-(nitrogen-mustard grouping) from the alkylation agent class was grafted. The bond between the alkylating agent and the hormone molecule is effected through an urethane or phosphoramidic group.

The cytostatic properties of urethanes (I) are initially strong enough [5] but soon afterwards the tumours become insensible towards these compounds. This fact was explained [6] by the formation of an enzyme in the neoplasic tissue which hydrolyses urethane (I) rendering it inactive.



I



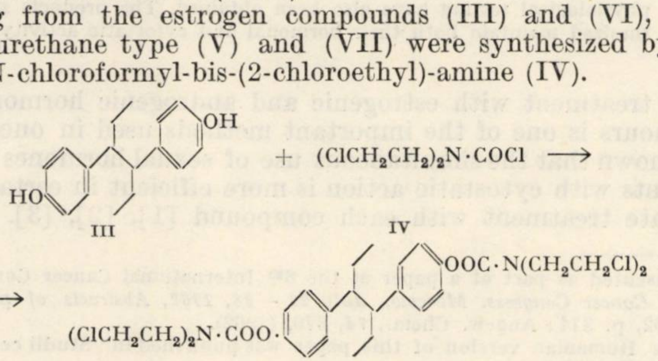
II

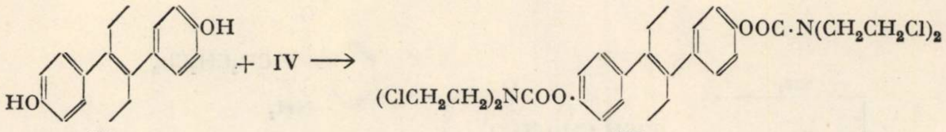
Recently urethanes were described in the literature in which the NH_2 group was replaced by a nitrogen-mustard residue (II) where R can be a lower alkyl group [7], [8] an aminoacid residue (serine, threonine) [8] or a hexose residue (glucose, galactose) [9].

The hypothesis was advanced and experimentally verified, for certain cases [6], [10], that a tumour which has become resistant towards usual urethanes (I) remains sensitive towards an urethane of type (II). This fact is due to the previously formed enzyme, which hydrolyses urethane (II), setting free the active compound (the nitrogen-mustard $HN(CH_2CH_2Cl)_2$ just in the tumoral tissue.

In the present paper the hormones tested were hexestrol (III), stilbestrol (VI) and testosterone (XIII).

Starting from the estrogen compounds (III) and (VI), nitrogen-mustards of urethane type (V) and (VII) were synthesized by condensation with N-chloroformyl-bis-(2-chloroethyl)-amine (IV).





VI VII

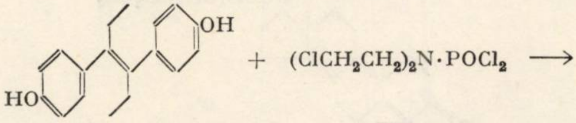
The necessary carbamyl chloride (IV) was obtained according to the method described in literature [11] and the condensation was effected in xylene at the boiling temperature using the sodium phenolates of compounds (III) and (VI). The corresponding urethanes in which the $N(CH_2CH_2Cl)_2$-group is replaced by the $N(CH_2CH_3)_2$- group were also synthesized for the precursory treatment necessary to the formation of the specific enzyme.

In order to obtain derivatives with a greater solubility than urethanes (V) and (VII) we attempted, starting from the same hormones, to synthesize phosphoramido-esters containing the alkylating group characteristic for nitrogen-mustards. The well-known cytostatic action of phosphoramides is believed to be due to the hydrolysis products which appear under the influence of a phosphoramidaze whose concentration is greater in the tumoral tissue [12], [13].

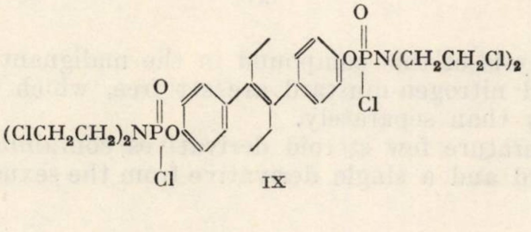
By treating stilbestrol with N, N-bis-(2-chloroethyl)-dichlorophosphoramide (VIII) [13] the corresponding chlorophosphoramide (IX) was obtained, which with ammonia forms diamide (X).

In order to replace the chlorine atoms by a hydroxyl group several paths were attempted, but only one led to one of the compounds we looked for; from compound (IX) with benzyl alcohol in the presence of triethylamine the benzyl ester (XI) can be obtained by the substitution of the two chlorine atoms bound to phosphorus; on catalytic hydrogenation of the benzyl ester, simultaneously with the reduction of the olefinic double bond the elimination of the benzyl residue also takes place. Thus the hexestrol derivative (XII) was obtained, which was separated as cyclohexylamine salt.

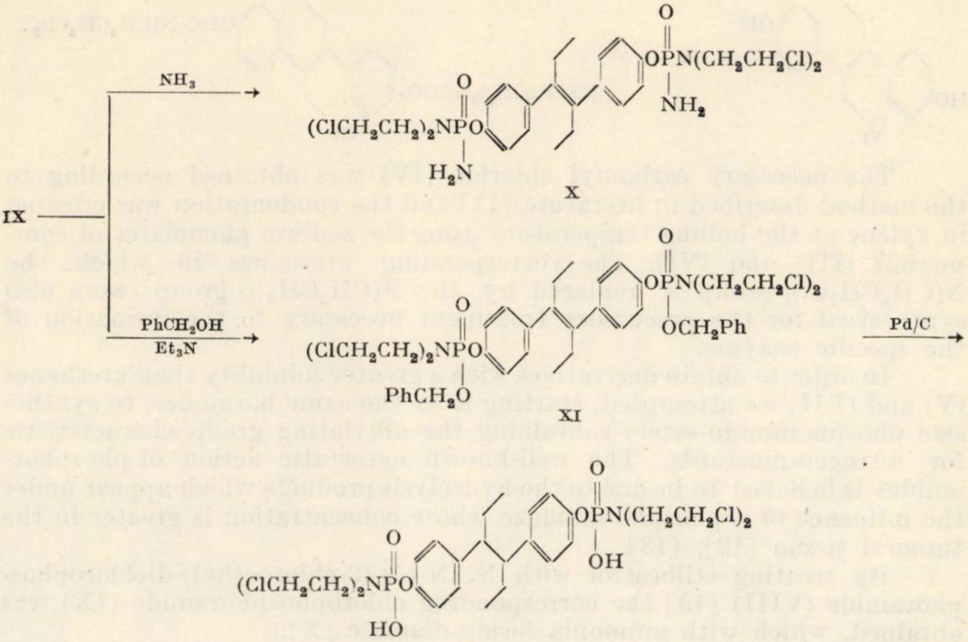
In order to obtain the analoguous compound of stilbestrol we unsuccessfully attempted either a debenzylation of the benzyl ester (XI) with sodium iodide [14] or a desamination of diamide (X) with amyl nitrite [13].



VI VIII

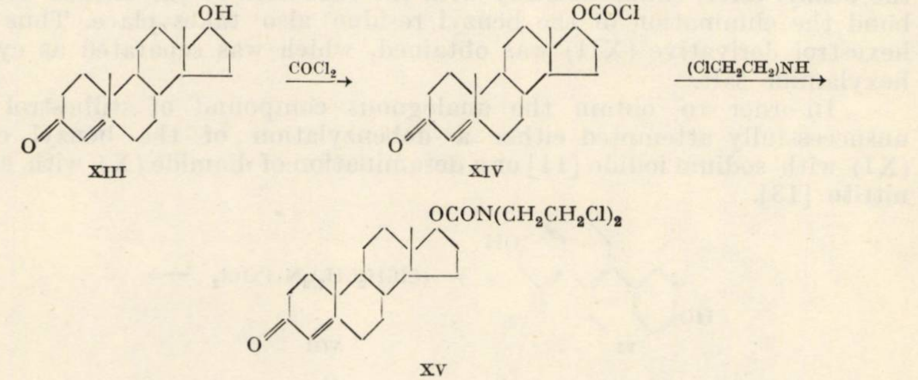


IX



XII

Starting from testosterone (XIII) and using testosterone chloroformiate (XIV) as intermediate, urethane (XV) was synthesized, which contained the characteristic nitrogen-mustard residue in position 17 :



XV

By hydrolysis of this compound in the malignant glandular tissue testosterone and nitrogen-mustard are set free, which together can act more powerfully than separately.

In the literature few steroid derivatives containing the residue of nitrogen-mustard and a single derivative from the sexual hormone class

are known [15]. However in all these compounds the steroid molecule did not remain intact, hence by the enzymatic reactions in the organism other products, different from those physiologically active, are obtained. In urethane (XV) the hormone structure is not modified and by hydrolysis testosterone is obtained .

Preliminary pharmacodynamic testing showed that the synthesized compounds preserve both hormonal and cytostatic activity. The biological study is performed by a research group from the Endocrinological Institute of the Academy of the R.P.R. led by Prof. Şt. Milcu, member of the Academy of the R.P.R.

EXPERIMENTAL PART *)

Hexestrol N, N, N′, N′-tetrakis-(2-chloroethyl)-dicarbamate (V)

Sodium (0.7 g, 0.03 g-at) is dissolved in 50 ml absolute alcohol and after dissolution 4 g (0.015 mole) hexestrol are added while stirring. Then 70 ml xylene are added and the alcohol from the mixture is distilled off with stirring on the oil bath. When the solution becomes cloudy a further amount of 30 ml xylene is added and the distillation is continued until the thermometer shows that most of the alcohol has distilled off. In the well-stirred phenolate suspension, 4.5 ml (0.03 mole) N-chloroformyl-bis-(2-chloroethyl)-amine (IV) [11] are added after cooling to about 60°. Then the solution is stirred during ca. 2 hours, the sodium chloride formed is filtered off and the filtrate is evaporated in vacuum. An oil remains which crystallizes after several days. After recrystallization from a mixture of ethyl acetate and absolute alcohol 6.5 g (V) are obtained, m.p. 150–151°C, 73% yield.

After another recrystallization from absolute alcohol, the compound has m.p. 153.5–154°C.

$C_{28}H_{36}Cl_4N_2O_4$ (606.4)	calc.	C 55.45	H 5.96	Cl 23.39
	found	C 55.69	H 6.21	Cl 23.62

Hexestrol N, N, N′, N′-tetraethyl-dicarbamate

The same conditions are used as above. The acid chloride in this case is the N-chloroformyl-diethylamine [16].

After the evaporation of the solvent an oil remains, which crystallizes partly and is dissolved by heating in 100 ml ligroin with b.p. 90–100°C, the crystalline residue insoluble in hot ligroin being filtered off. By recrystallization of this residue from xylene crystals are obtained

*) Elementary analyses were effected by E. Şliam and V. Săndulescu.

with m. p. 200—202°C; their composition corresponds to the structure of the respective monocarbamate.

$C_{23}H_{31}NO_3$ (369.5)	calc.	C 74.80	H 8.46	N 3.80;
	found	C 74.72	H 8.52	N 4.00.

In the filtrate of the hot ligroin solution the dicarbamate crystallizes, after standing for several hours in the refrigerator: 6.5 g, m.p. 134°C, yield 62.5%. For analysis it was recrystallized again from cyclohexane by passing the hot solution through an alumina column. Crystals with m.p. 142—145°C are obtained.

$C_{28}H_{40}N_2O_4$ (468.6)	calc.	C 71.72	H 8.51	N 5.98;
	found	C 71.62	H 8.14	N 6.13.

Stilbestrol N, N, N′, N′-tetrakis-(2-chloroethyl)-dicarbamate (VII)

The general procedure described above is used. After evaporation of the solvent a crystalline residue remains. It is recrystallized from ethanol, m.p. 135—136°C, yield 64%.

For analysis the compound was again recrystallized from ligroin (b.p. 90—100°C)-petroleum ether, m.p. 138°C.

$C_{28}H_{34}Cl_4N_2O_4$(604.4)	calc.	C 55.64	H 5.67	Cl 23.47	N 4.63
	found	C 55.85	H 5.96	Cl 23.37	N 4.66

Stilbestrol N, N, N′, N′-tetraethyl-dicarbamate

The general procedure is used and the crystalline residue is purified from 55% alcohol. Crystals with m.p. 143°C are obtained, yield 40%. For analysis it is recrystallized from 80% alcohol, m. p. 145°C.

$C_{28}H_{38}N_2O_4$ (466.6)	calc.	C 72.07	H 8.21	N 6.01;
	found	C 71.77	H 8.43	N 6.13.

Stilbestrol N, N, N′, N′-tetrakis-(2-chloroethyl)-dichlorophosphoramidate (IX)

N,N-bis-(2-chloroethyl)-dichlorophosphoramide (VIII) [13], 13 g (0.05 mole) and 6.75 g (0.025 mole) stilbestrol in 150 ml dry chloroform are heated to reflux temperature and 9 ml (0.065 mole) triethylamine in 40 ml dry choloroform are added. The mixture is refluxed during two hours, then 100 ml chloroform are distilled off and an equal volume of dry benzene is added. The mixture is left for several hours and 6.5 g triethylamine hydrochloride are filtered off. The filtrate is evaporated in vacuum and the viscuous oil which remains after the evaporation of the solvent is treated with 50 ml absolute ether. After cooling an amorphous precipitate separates, which filtered off and washed with a little cold absolute ether furnishes 10.5 g (IX), m.p. 97—104°C, yield 56%.

The compound is easily altered by heating at 50°C or only by leaving it for some time in the air.

For analysis it was again purified by precipitation with absolute ether from a benzenic solution; m.p. 105—106°C.

$C_{26}H_{34}Cl_6N_2O_4P_2$ (713.2)	calc.	C 43.78	H 4.80	N 3.95	Cl 29.83
	found	C 43.95	H 5.07	N 4.25	Cl 30.40.

Stilbestrol N, N, N′, N′-tetrakis-(2-chloroethyl)-diphosphordiamidate (X)

Compound IX, (0.25 g) is dissolved in ca. 8 ml dry benzene and a stream of gaseous anhydrous ammonia is bubbled through the solution during half an hour. Ammonium chloride crystallizes on the walls. The mixture is left overnight; the precipitate is filtered off and washed with water in order to eliminate ammonium chloride. Crystals with m.p. 162—163°C are obtained.

$C_{26}H_{38}Cl_4N_4O_4P_2$ (674.4)	calc.	C 46.30	H 5.68	Cl 21.03	N 8.31;
	found	C 46.61	H 5.61	Cl 21.50	N 8.54.

Hexestrol N, N, N′, N′-tetrakis-(2-chloroethyl)-diphosphoramidate (XII)

Compound IX, (4.5 g, 6.3 mmole) is dissolved in 65 ml dry toluene then 1.4 ml (13 mmole) benzyl alcohol and 17.7 ml (12.6 mmole) triethylamine are added. After refluxing for 24 hours, the mixture is cooled and the precipitated triethylamine hydrochloride is filtered off. After evaporating the toluene in vacuum the corresponding benzyl diester XI remains as an oil which does not crystallize.

Without any other purification, the oil is dissolved in 120 ml ethyl acetate; ca. 1 g 5% Pd/C catalyst is added and the mixture is hydrogenated at room temperature. The hydrogen absorption stops after 4—5 hours, when the absorbed volume reaches 425 ml (19 mmole), the theoretically necessary amount.

After filtration 2 ml cyclohexylamine are added. A crystalline precipitate of chlorine-free cyclohexylammonium salt is formed, with m.p. 145°C which is immediately filtered off. This is a secondary product which was not investigated further. The filtrate is left for at least 24 hours for complete separation of the *dicyclohexylammonium salt of compound XII*. This is separated as a gel-like precipitate which after filtration and drying (1.7 g) has m.p. 174°C, yield 32%. It can be purified by reprecipitation with ethyl acetate from methanol solution.

$C_{38}H_{64}Cl_4N_4O_6P_2$ (874.7)	calc.	C 52.06	H 7.35	Cl 16.18	N 6.39;
	found	C 51.87	H 6.79	Cl 16.37	N 6.43.

Testosterone chloroformiate (XIV)

Testosterone (2.5 g) obtained by hydrolysis of the respective propionate in 95% yield [17] is dissolved in a mixture of 20 ml benzene and 60 ml toluene. The testosterone solution was added drop by drop into a well-cooled solution of 3 g phosgene in ca. 12 ml toluene with manual stirring. The temperature is maintained by external cooling under 10°C. It is left overnight, and the next day most of the solvent is evaporated in vacuum ; the residue is treated with ligroin (b.p. 90–100°C). Compound XIV (2.25 g) is obtained, m.p. 139°C [18], yield 74%.

$C_{20}H_{27}ClO_3$ (350.9)	calc.	C 68.46	H 7.76	Cl 10.11 ;
	found	C 68.72	H 7.86	Cl 10.12.

Testosterone N, N-bis-(2-chloroethyl)-carbamate (XV)

bis-(2-Chloroethyl)-amine hydrochloride [19] (15 g) is solved in 5 ml water and a solution of 0.75 g potassium hydroxide in 5 ml water is added with cooling. The free amine is separated by extraction with benzene and the benzene solution is dried on potassium carbonate.

After filtration the benzene solution is added to a solution of 1 g testosterone chloroformiate in 15 ml benzene. Crystals of bis-(2-chloroethyl)-amine hydrochloride are immediately formed. The mixture is left overnight, then filtered and the solvent is evaporated almost completely ; 10 ml ligroin (b.p. 90–100°C) are added and the mixture is left in the cold during several hours. The reaction product crystallizes and after filtration 12 g XV are obtained, yield 77%. After recrystallization from a mixture of 10 ml ligroin (b.p. 90–100°C) and 3 ml benzene, 1 g of compound is obtained, m.p. 135–136°C.

A small amount is recrystallized once more for analysis from the same solvents, m.p. 138°C.

$C_{24}H_{37}Cl_2NO_3$ (458.4)	calc.	C 63.15	H 7.73	Cl 15.53	N 3.06 ;
	found	C 63.36	H 7.86	Cl 15.24	N 3.33.

Testosterone N, N-diethylcarbamate

Testosterone chloroformiate (0.5 g) is dissolved in 20 ml dry benzene and 0.5 ml diethylamine are added. After filtration and evaporation of benzene in vacuum crude crystals are obtained, which are very soluble in most of the organic solvents, m.p. 96°C. By recrystallization from petroleum ether, m. p. 102–103°C.

$C_{24}H_{37}NO_3$ (387.6)	calc.	C 74.38	H 9.62	N 3.61 ;
	found	C 74.67	H 9.69	N 3.89.

Received July the 5th 1962

REFERENCES

1. G. Whyte Watson, R. L. Turner, Brit. Med. J., **1959**, 1315.
2. Şt. Milcu, H. Zimel, A. Rivenson, Acta biol. et medica Germ., **4**, 1 (1960).
3. H. Zimel, A. Rivenson, A. Măcrineanu, Neoplasma, **8**, 263 (1961).
4. Şt. Milcu, H. Zimel, I. Petrea (in the press).
5. A. Haddow, W. A. Sexton, Nature, **157**, 500 (1946).
6. F. Danielli, *Ciba Foundation Symposium*, *"Leukemia Research"*, London, 1954.
7. M. H. Benn, A. M. Creigton, L. N. Owen, G. R. White, J. chem. Soc. (London), **1961**, 2365.
8. F. Bergel, Roy Wade, J. chem. Soc. (London), **1959**, 941.
9. Th. F. Nogrady, J. org. Chem., **26**, 4177 (1961).
10. F. Danielli, Ann. Reports British Empire Cancer Campaign, **34**, 448 (1956).
11. A. F. Childs, L. J. Goldsworthy, G. F. Harding, F. E. King, A. W. Nineham, W. L. Norris, S. G. P. Plant, B. Selton, A. L. L. Tompsett, J. chem. Soc. (London), **1948**, 2174.
12. R. H. Iwamoto, E. M. Acton, L. Goodman, B. R. Baker, J. org. Chem., **26**, 4743 (1961).
13. O. M. Friedman, A. M. Seligman, J. Amer. chem. Soc., **76**, 655, 658 (1954).
14. L. Zervas, I. Dilaris, J. Amer. chem. Soc., **77**, 5354 (1955).
15. S. H. Burstein, H. J. Ringold, J. org. Chem., **26**, 3084 (1961).
16. W. R. Boon, J. chem. Soc. (London), **1947**, 313.
17. * * * FIAT Final Report no. 996 (1947).
18. * * * Swiss pat. 200, 362 ; Chem. Zentr., 1939 **1**, 2643 ; USA pat., 2, 173, 423 ; Chem. Zentr., 1939 **1**, 2458.
19. F. Mann, J. chem. Soc. (London), **1934**, 464.

REFERENCES

1. G. [illegible], J. [illegible], 1960, 13.
2. M. [illegible], H. [illegible], A. [illegible], Acta biol. et medica Germ. [illegible] (1960).
3. H. [illegible], A. [illegible], A. [illegible], [illegible] A. 262 (1962).
4. M. [illegible], M. [illegible], [illegible] (in the press).
5. [illegible], W. A. [illegible], Nature, 187, 530 (1960).
6. F. [illegible], Ciba Foundation Symposium, "[illegible]", London 1958.
7. M. R. [illegible], J. [illegible], [illegible], J. Chem. Soc. (London), 1961, [illegible].
8. F. [illegible], ROY WADE, J. Chem. Soc. (London), 1959, 941.
9. [illegible], J. org. Chem., 26, 4177 (1961).
10. [illegible], Ann. Reports British Empire Cancer Campaign, 34, 428 (1956).
11. A. R. [illegible], [illegible], W. [illegible], [illegible], J. Chem. Soc. (London), 1958, [illegible].
12. R. H. [illegible], J. [illegible], J. org. Chem. 26, 4249 (1961).
13. O. M. [illegible], A. M. [illegible], J. Amer. Chem. Soc., 77, [illegible] (1955).
14. L. ZERVAS, [illegible], J. Amer. Chem. Soc. 77, 5354 (1955).
15. S. M. [illegible], J. org. Chem., 26, [illegible] (1961).
16. W. H. [illegible], J. Chem. Soc. (London), 1962, [illegible].
17. [illegible], FIAT Final Report no. [illegible] (1947).
18. [illegible], [illegible]; Chem. Abstr. [illegible]
[illegible]
19. F. [illegible], J. Chem. Soc. (London), 195[illegible], [illegible].

REFRACTOMETRIC STUDY ON THE FORMATION IN AQUEOUS SOLUTION OF LANTHANUM AND CERIUM COMPLEX HALIDES

BY

P. SPACU

CORRESPONDING MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

ILEANA ALBESCU and EUGENIA DRAGOMIR

Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R. Section of Inorganic Chemistry

BUCHAREST

In the present study the formation in aqueous solution of alkaline halogenolanthanates and cerates of type: $[Me^{III}Cl_6] Me^{I}_3$; $[Me^{III}Cl_5] Me^{I}_2$; $[Me^{III}Cl_4] Me^{I}$ where Me^{III} = La, Ce, and Me^{I} = Na, K, Cs, was evidenced by the refractometric method, applying the principle of continuous variation. Working with 0.5 molar aqueous solutions in the same conditions, in the case of systems of the type: $Me^{III}Br_3 - MeBr$ where Me^{III} = La, Ce, and Me^{I} = Na, K, it was found that no compound of superior order is formed. As one could foresee theoretically the possibility of forming bromocompounds is reduced and our experimental study confirmed this expectation.

As yet few data are known concerning the existence and stability of complex halides of the elements from the rare earth group.

Most of these data refer to the complex chlorides of elements, Sc, Y, La of type: $Me^{I} [Me^{III} F_4]$, $Me^{I}_2 [Me^{III} F_5]$ and $Me^{I}_3 [Me^{III} F_6]$ and it was concluded that the stability of these compounds, which is maximum for Sc, decreases rapidly with the increase of the ionic radius of the complex-generating element.

The compounds corresponding to the homologs of Sc are not formed in solution in detectable amounts. It is mentioned as it results

from the melting diagrams, that compounds of type: Me^I_3 [YF_6] are formed, where Me^I = K, Rb, Cs as well as Cs_3 [LaF_6], [1].

The fact that lanthanum can form complexes only with the Cs^+ ion which is the least polarized proves that hexafluoroyttriates have a greater stability than hexafluorolanthanates.

Substitution of fluorine by other halogens in the case of halogeno-aluminates showed that owing to the increase of the ionic radius of halogen the co-ordination number changes, the compounds of type $[AlX_4]^-$ being much more stable, but also in this case the stability decreases: tetrafluoro-complexes are the most stable in perfect agreement with the theoretical data [2].

Therefore one could expect lanthanum and the following lanthanide elements ($z = 58-71$) to show a very small tendency to form chloro- or bromo-complexes. However this tendency ought to increase with increasing z because of the ionic radius contraction.

In the literature it is mentioned [3] that lanthanum would form a compound Cs_3 [$LaCl_6$] . $4H_2O$ which separates from aqueous solution under the form of small white crystals.

The investigations effected in recent years by I. S. Morozov and co-workers [4] and [5] by the method of thermal analysis for $Me^{III}Cl_3$ — Me^ICl systems (where Me^{III} = La, Ce, Nd and Me^I = Cs, K) as well as by S. Senderoff and co-workers [6] by studying the thermodynamic properties led to the conclusion that compounds of type Me^I_3 [$Me^{III}Cl_6$], Me^I_2 [$Me^{III}Cl_5$] and Me^I [$Me^{III}Cl_4$] would be formed.

All these facts showed that the study of the possibility to form these complex ions in concentrated solutions by means of a physical method is very interesting.

On this purpose we chose the refractometric method which was applied in previous papers [7] and [8] where we followed the formation of acido-complexes with other metals in aqueous solution.

The method applied in these studies is based on the determination of the deviations presented by the refraction index of the solutions of electrolyte mixtures in comparison with the values computed after the additivity rule.

According to Urbain and Job's principle of continuous variations, these deviations present a maximum in corresponding to the composition of the compound of superior order formed in the solution.

In order to interpret the results, the deviations are represented graphically as against the ratio of the volumes of solutions of simple salts used for the preparation of electrolyte mixtures.

In order to compute theoretically the refraction index the calculation method and the formula given by Spacu, Murgulescu and Popper in a previous paper [9] was used; this formula takes into account interactions among the ions of electrolyte solutions and it was verified, giving very good results.

In the present paper the following systems were studied:

$LaCl_3$-Me^ICl	Me^I = Na, K, Cs.
$CeCl_3$-Me^ICl	Me^I = Na, K, Cs.
$LaBr_3$-Me^IBr	Me^I = Na, K.
$CeBr_3$-Me^IBr	Me^I = Na, K.

EXPERIMENT AND METHOD

Determinations were made with an immersion Zeiss refractometer with a precision of ± 2 at the fifth decimal; the cell was 10 ml. Refractive indexes were determined by means of a Na lamp, $\lambda_D = 5\,893$ Å.

The working temperature maintained with a Universal thermostat U8 was $20° \pm 0.03$.

The density of the solutions was determined by means of an Ostwald-Sprengel picnometer with 10 ml capacity, applying the known formula:

$$d = \frac{m}{W} d_0 + \left(1 + \frac{m}{W}\right)\lambda;$$

m = weight of the solution contained in picnometer;
W = weight of water;
d_0 = density of water;
λ = air density relative to water = 0.0012.

Molecular refractions were computed by means of the following formula:

$$R_m = \left[\frac{n_1^2+1}{n_1^2+2} \cdot \frac{1}{d_1} \cdot \frac{100}{c} - \frac{n_0^2+1}{n_0^2+2} \cdot \frac{1}{d_0} \cdot \frac{100-c}{c}\right] M;$$

n_1 = refractive index of the solution;
n_0 = refractive index of water;
d_1 = density of the solution;
d_0 = density of water;
c = concentration of the solution;
M = molecular weight of the dissolved substance.

The solutions under study as mixtures were prepared by dissolving a weighed quantity of substance in a weighed quantity of water, using an analytical balance with a sensibility of 0.1 mg.

We worked with chemically pure Merck substances; the titers of solutions of the recrystallized compounds were determined gravimetrically.

The concentrations were computed in grams of substance in 100 g solution; in the case of the substance containing water of crystallization, the percentage was reported to anhydrous substance, the water of crystallization being considered as part of the solvent.

The precision of the computed concentrations was verified experimentally by gravimetric determinations for each solution.

For each component of the system under study the curve of the variation of the refractive index with concentration was determined. On this purpose the value of the refractive index for series of 15–20 concentrations was experimentally determined and the respective curves were drawn (fig. 1, 5, 9, 12). Then the slope was algebraically computed (respectively the B_i constant) from these straight lines by means of the relation:

$$n_1 = n_0 + A_i c_i + B_i c_i^2$$

where $n_0 = 1.33277$, is the index of the bidistilled water.

Let us consider a system formed of A and B components for which were determined: the concentration (c), respectively molarities (m), the densities (d) and the refractive indices (n); the B_i constants having been previously determined after the above equation.

According to Urbain and Job's principle mixtures were made by taking samples according to the capacity of the refractometer cells, such as to obtain $x + y = 10$ ml, and the refraction indices ($n_{\text{exp.}}$) were experimentally determined for each mixture. The theoretical refraction indices were calculated according to the relationship

$$n = \frac{xn_1d_1 + yn_2d_2}{xd_1 + yd_2} - \frac{xyd_1d_2}{(xd_1+yd_2)^2} \cdot [B_1 c_1^2 + B_2 c_2^2 - (B_1 + B_2)\, c_1 c_2].$$

Considering the first part of the formula one obtains n_{t_1} (respectively the first term) and taking the whole formula one obtains n_{t_2}.

The differences between the theoretical values of the refractive indices thus computed and the experimental values allow the drawing of the curves corresponding to Δ_1 and Δ_2.

$$\Delta_1 = n_{t_1} - n_{\text{exp.}},$$

$$\Delta_2 = n_{t_2} - n_{\text{exp.}}.$$

The representation of these curves of the differences mentioned above allows the interpretation of the results after the number and size of the respective maxima; these correspond to new compounds of superior order formed in solutions, at the respective concentrations and at the working temperature.

We used equimolar mixtures.

We studied a series of systems whose experimental data are presented in the following graphs and tables.

Table 1

Experimental data for $LaCl_3$ in water

No.	Concentration %	$n_D^{20°}$
1	6.55	1.34586
2	7.60	1.34799
3	8.21	1.34925
4	8.73	1.35039
5	9.40	1.35175
6	10.52	1.35413
7	12.06	1.35751
8	12.37	1.35823
9	14.09	1.36237
10	15.40	1.36509
11	18.05	1.37113
12	20.88	1.37803
13	23.08	1.38405
14	24.34	1.38763
15	24.56	1.38821
16	24.73	1.38869
17	24.85	1.38903

$$B_{i\,LaCl_3} = 1.34 \times 10^{-5}$$

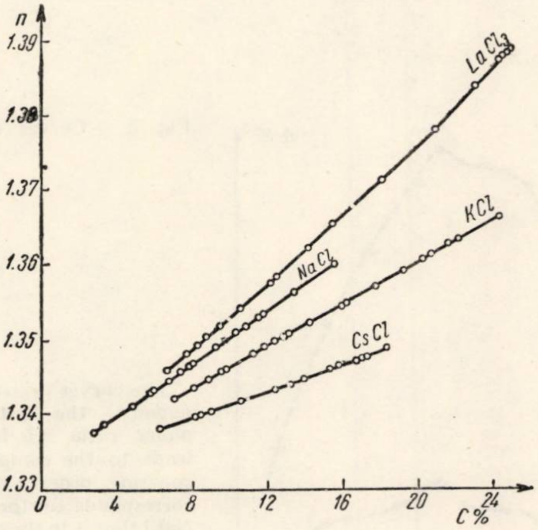


Fig. 1. — Variation curve of the refraction index versus concentration with $LaCl_3$, NaCl, KCl and CsCl solutions in water, for the calculation of the B_i constant.

Table 2

Experimental data for the equimolar mixture

$LaCl_3 + NaCl$
$1.008\ m + 1.004\ m$

$LaCl_3$	$c_1 = 24.726\%$	$d_1 = 1.27098$	$n_1 = 1.38869$	$B_1 = 1.34 \times 10^{-5}$	$R_m = 30.70$
NaCl	$c_2 = 5.867\%$	$d_2 = 1.04038$	$n_2 = 1.34299$	$B_2 = 0.177 \times 10^{-5}$	$R_m = 9.36$

No.	x $LaCl_3$	y NaCl	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 10^{-5}$
	—	NaCl	1.34299	—	0	—	0
1	1	9	1.34777	1.34845	+ 68	1.34781	+ 4
2	1.5	8.5	1.35008	1.35109	+101	1.35021	+13
3	2.0	8.0	1.35244	1.35368	+124	1.35260	+16
4	2.5	7.5	1.35472	1.35620	+148	1.35496	+24
5	3.0	7.0	1.35715	1.35869	+154	1.35732	+17
6	3.5	6.5	1.35939	1.36112	+173	1.35967	+28
7	4.0	6.0	1.36171	1.36350	+179	1.36200	+29
8	4.5	5.5	1.36402	1.36583	+181	1.36432	+30
9	5.0	5.0	1.36628	1.36811	+183	1.36661	+33
10	5.5	4.5	1.36848	1.37036	+188	1.36890	+42
11	6.0	4.0	1.37081	1.37255	+174	1.37117	+36
12	6.5	3.5	1.37310	1.37470	+160	1.37341	+31
13	7.0	3.0	1.37539	1.37682	+143	1.37566	+27
14	7.5	2.5	1.37761	1.37889	+128	1.37787	+26
15	8.0	2.0	1.37980	1.38092	+112	1.38004	+24
16	8.5	1.5	1.38207	1.38292	+ 85	1.38225	+18
17	9.0	1.0	1.38431	1.38487	+ 56	1.38441	+10
	$LaCl_3$	—	1.38869	—	0	—	0

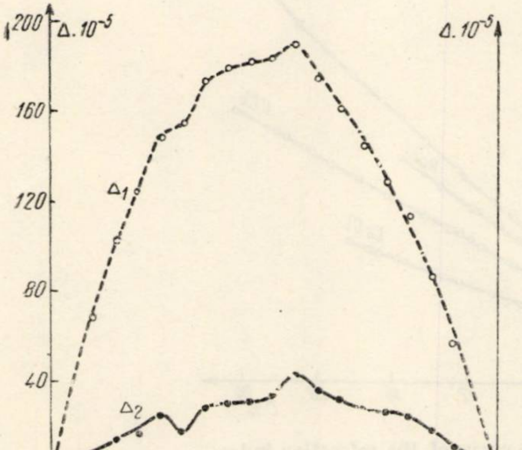


Fig. 2. — Curves of the $LaCl_3 + NaCl$ system.

The curves present three maxima and namely: the first corresponds to the molar ratio 2.5 $LaCl_3$: 7.5 NaCl and leads to the compound $[LaCl_6]Na_3$ of superior order; the second maximum corresponds to the ratio 3.5 $LaCl_3$:6.5 NaCl that is to the compound $[LaCl_5]Na_2$; the third maximum corresponds to the ratio 5.5 $LaCl_3$: 4.5 NaCl leading to the compound $[LaCl_4]Na$, which is the most stable.

Table 3

Experimental data for the equimolar mixture

$LaCl_3 + KCl$

1.001 *m* + 0.994 *m*

$LaCl_3$	$c_1 = 24.56\%$	$d_1 = 1.27031$	$n_1 = 1.38821$	$B_1 = 1.34 \times 10^{-5}$	$R_m = 30.48$
KCl	$c_2 = 7.41\%$	$d_2 = 1.04617$	$n_2 = 1.34285$	$B_2 = 0.254 \times 10^{-5}$	$R_m = 11.39$

No.	*x* $LaCl_3$	*y* KCl	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 \times 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 \times 10^{-5}$
	—	KCl	1.34285	—	0	—	0
1	1.0	9.0	1.34747	1.34824	+ 77	1.34768	+21
2	1.5	8.5	1.34984	1.35085	+101	1.35008	+24
3	2.0	8.0	1.35219	1.35341	+122	1.35246	+27
4	2.5	7.5	1.35450	1.35591	+141	1.35481	+31
5	3.0	7.0	1.35686	1.35837	+151	1.35707	+21
6	3.5	6.5	1.35916	1.35078	+162	1.35951	+35
7	4.0	6.0	1.36142	1.36314	+172	1.36178	+36
8	4.5	5.5	1.36358	1.36545	+187	1.36412	+54
9	5.0	5.0	1.36574	1.36772	+198	1.36640	+66
10	5.5	4.5	1.36790	1.36994	+204	1.36866	+76
11	6.0	4.0	1.37015	1.37214	+199	1.37086	+71
12	6.5	3.5	1.37248	1.37427	+179	1.37314	+66
13	7.0	3.0	1.37469	1.37637	+168	1.37534	+65
14	7.5	2.5	1.37690	1.37843	+153	1.37753	+63
15	8.0	2.0	1.37910	1.38046	+136	1.37971	+61
16	8.5	1.5	1.38127	1.38245	+118	1.38186	+59
17	9.0	1.0	1.38346	1.38440	+ 94	1.38399	+53
	LaCl	—	1.38821	—	0	—	0

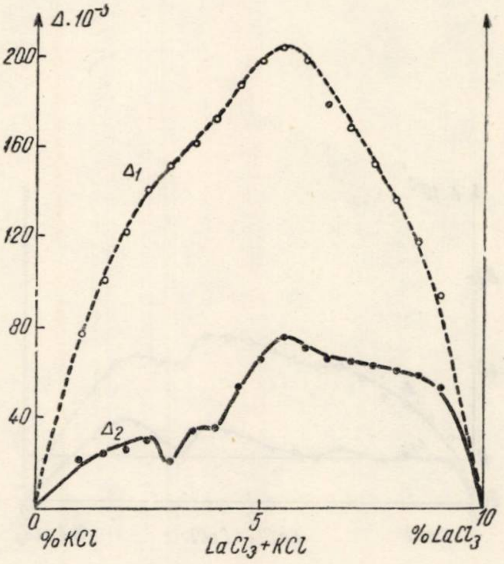


Fig. 3. — Curves of the $LaCl_3 + KCl$ system.

The curves present three maxima, namely: the first corresponds to the molar ratio 2.5 $LaCl_3$: 7.5 KCl that is to compound $[LaCl_6]K_3$; the second to the molar ratio 5.5 $LaCl_3$: 4.5 KCl that is to compound $[LaCl_4]$ K, this one being more stable; the third to the molar ratio 3.5 $LaCl_3$: 6.5 KCl that is to compound $[LaCl_5]K_2$ which is the least stable.

Table 4

Experimental data for the equimolar mixture

$LaCl_3 + CsCl$

$0.940\ m + 0.936\ m$

$LaCl_3$	$c_1 = 23.08\%$	$d_1 = 1.2491$	$n_1 = 1.38405$	$B_1 = 1.34 \times 10^{-5}$	$R_m = 30.52$
CsCl	$c_2 = 15.76\%$	$d_2 = 1.1342$	$n_2 = 1.34643$	$B_2 = 0.53 \times 10^{-5}$	$R_m = 15.50$

No.	x $LaCl_3$	y CsCl	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 \times 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 \times 10^{-5}$
	—	CsCl	1.34643	—	0	—	0
1	0.5	9.5	1.34843	1.34849	+ 9	1.34840	— 3
2	1.0	9.0	1.35036	1.35053	+17	1.35036	0
3	1.5	8.5	1.35231	1.35255	+24	1.35232	+ 1
4	2.0	8.0	1.35428	1.35455	+27	1.35426	— 2
5	2.5	7.5	1.35618	1.35653	+35	1.35619	+ 1
6	3.0	7.0	1.35809	1.35849	+40	1.35812	+ 3
7	3.5	6.5	1.36003	1.36043	+40	1.36003	0
8	4.0	6.0	1.36192	1.36235	+43	1.36193	+ 1
9	4.5	5.5	1.36379	1.36426	+47	1.36383	+ 4
10	5.0	5.0	1.36563	1.36614	+51	1.36571	+ 8
11	5.5	4.5	1.36748	1.36801	+53	1.36759	+11
12	6.0	4.0	1.36933	1.36986	+53	1.36946	+13
13	6.5	3.5	1.37129	1.37169	+40	1.37131	+ 2
14	7.0	3.0	1.37309	1.37351	+42	1.37316	+ 7
15	7.5	2.5	1.37485	1.37530	+45	1.37499	+14
16	8.0	2.0	1.37667	1.37709	+42	1.37683	+15
17	8.5	1.5	1.37856	1.37885	+29	1.37865	+ 9
	LaCl	—	1.38405	—	0	—	0

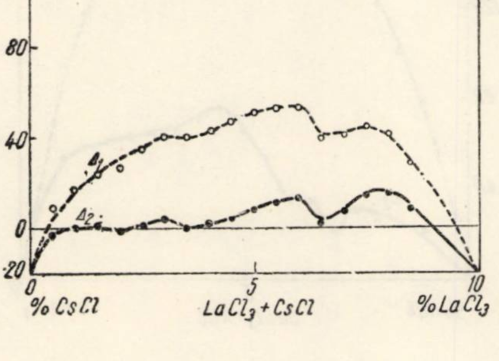


Fig. 4. — Curves of the $LaCl_3 + CsCl$ system.

The shape of the curves shows that in this case no stable complex compound is formed in aqueous solution in our working conditions.

Table 5

Experimental data for $CeCl_3$ in water

No.	Concentration %	$n_D^{20°}$
1	6.36	1.34571
2	8.79	1.35065
3	9.38	1.35221
4	9.87	1.35329
5	11.34	1.35653
6	12.04	1.35805
7	13.77	1.36205
8	14.09	1.36280
9	16.65	1.36890
10	17.79	1.37179
11	20.17	1.37815
12	23.70	1.38696
13	24.50	1.38869
14	25.22	1.39039

$$B_{i\,CeCl_3} = 1.409 \times 10^{-5}$$

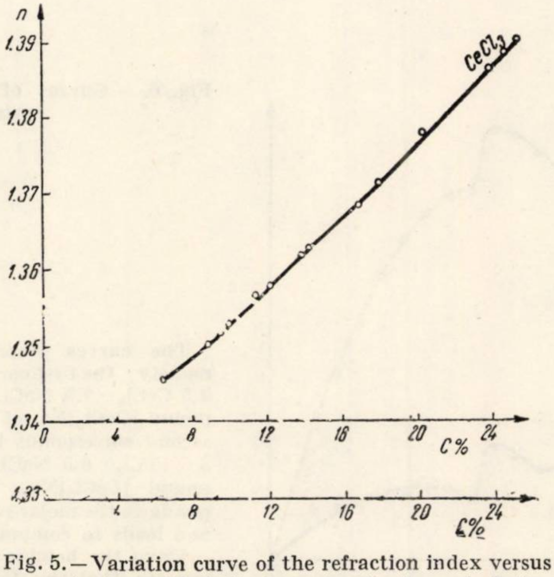


Fig. 5.—Variation curve of the refraction index versus concentration with $CeCl_3$ in water, for the calculation of the B_i constant.

Table 6

Experimental data for the equimolar mixture

$CeCl_3 + NaCl$

0.961 *m* + 0.984 *m*

$CeCl_3$ $c_1 = 23.70\%$ $d_1 = 1.2621$ $n_1 = 1.38696$ $B_1 = 1.409 \times 10^{-5}$ $R_m = 30.59$

NaCl $c_2 = 5.75\%$ $d_2 = 1.0380$ $n_2 = 1.34281$ $B_2 = 0.1774 \times 10^{-5}$ $R_m = 9.37$

No.	x $CeCl_3$	y NaCl	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 \times 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 \times 10^{-5}$
	—	NaCl	1.34281	—	0	—	0
1	1.0	9.0	1.34731	1.34806	+ 75	1.34747	+16
2	1.5	8.5	1.34962	1.35060	+ 98	1.34978	+16
3	2.0	8.0	1.35184	1.35310	+126	1.35209	+25
4	2.5	7.5	1.35403	1.35554	+151	1.35438	+35
5	3.0	7.0	1.35631	1.35793	+162	1.35665	+34
6	3.5	6.5	1.35852	1.36027	+175	1.35891	+39
7	4.0	6.0	1.36077	1.36257	+180	1.36117	+40
8	4.5	5.5	1.36292	1.36480	+188	1.36338	+46
9	5.0	5.0	1.36513	1.36703	+190	1.36563	+50
10	5.5	4.5	1.36757	1.36920	+163	1.36783	+26
11	6.0	4.0	1.36971	1.37132	+161	1.37002	+31
12	6.5	3.5	1.37187	1.37340	+153	1.37219	+32
13	7.0	3.0	1.37406	1.37547	+141	1.37436	+30
14	7.5	2.5	1.37621	1.37746	+125	1.37650	+29
15	8.0	2.0	1.37838	1.37943	+105	1.37863	+25
16	8.5	1.5	1.38050	1.38136	+ 82	1.38073	+23
17	9.0	1.0	1.38262	1.38326	+ 64	1.38283	+21
	$CeCl_3$	—	1.38696	—	0	—	0

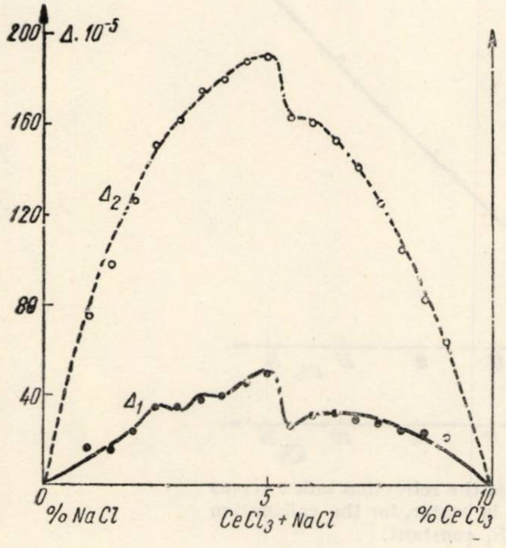


Fig. 6. — Curves of the $CeCl_3 + NaCl$ system.

The curves present three maxima, namely: the first corresponds to mixture 2.5 $CeCl_3$: 7.5 NaCl, leading to compound $[CeCl_6]Na_3$ of superior order; the second corresponds to the molar ratio 3.5 $CeCl_3$: 6.5 NaCl and leads to compound $[CeCl_5]Na_2$; the third corresponds to the molar ratio 5 $CeCl_3$: 5 NaCl and leads to compound $[CeCl_4]$ Na.

From the heights of the maxima one can see that the last compound is the most stable.

Table 7

Experimental data for the equimolar mixture

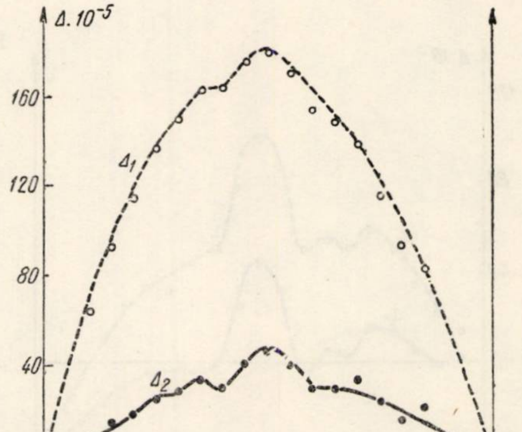
$CeCl_3 + KCl$

0.969 *m* + 0.963 *m*

$CeCl_3$	$c_1 = 23.90\%$	$d_1 = 1.26666$	$n_1 = 1.38748$	$B_1 = 1.409 \times 10^{-5}$	$R_m = 30.29$
KCl	$c_2 = 7.17\%$	$d_2 = 1.04564$	$n_2 = 1.34251$	$B_2 = 0.254 \times 10^{-5}$	$R_m = 11.13$

No.	x $CeCl_3$	y KCl	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 \times 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 \times 10^{-5}$
	—	KCl	1.34251	—	0	—	0
1	1.0	9.0	1.34720	1.34784	+ 64	1.34728	+ 8
2	1.5	8.5	1.34950	1.35043	+ 93	1.34965	+15
3	2.0	8.0	1.35181	1.35296	+115	1.35200	+19
4	2.5	7.5	1.35407	1.35544	+137	1.35434	+27
5	3.0	7.0	1.35637	1.35787	+150	1.35666	+29
6	3.5	6.5	1.35863	1.36026	+163	1.35897	+34
7	4.0	6.0	1.36096	1.36260	+164	1.36127	+31
8	4.5	5.5	1.36313	1.36489	+176	1.36354	+41
9	5.0	5.0	1.36534	1.36714	+180	1.36581	+47
10	5.5	4.5	1.36764	1.36935	+171	1.36805	+41
11	6.0	4.0	1.36998	1.37152	+154	1.37029	+31
12	6.5	3.5	1.37215	1.37364	+149	1.37245	+30
13	7.0	3.0	1.37434	1.37572	+138	1.37468	+34
14	7.5	2.5	1.37661	1.37777	+116	1.37686	+25
15	8.0	2.0	1.37885	1.37979	+ 94	1.37903	+18
16	8.5	1.5	1.38100	1.38183	+ 83	1.38123	+23
17	$CeCl_3$	—	1.38748	—	0	—	0

Fig. 7. — Curves of the $CeCl_3 + KCl$ system.



The curves present three maxima which correspond to the compounds: $[CeCl_6]K_3$ $[CeCl_5]K_2$, the most stable compound being $[CeCl_4]K$, as shown by the curve.

Table 8

Experimental data for the equimolar mixture

$CeCl_3 + CsCl$

$1.023\ m + 1.004\ m$

$CeCl_3$ $c_1 = 25.217\%$ $d_1 = 1.28416$ $n_1 = 1.39039$ $B_1 = 1.409 \times 10^{-5}$ $R_m = 30.08$

$CsCl$ $c_2 = 16.90\%$ $d_2 = 1.14468$ $n_2 = 1.34751$ $B_2 = 0.530 \times 10^{-5}$ $R_m = 15.62$

No.	x $CeCl_3$	y CsCl	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 \times 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 \times 10^{-5}$
	—	CsCl	1.34751	—	0	—	0
1	0.5	9.5	1.34977	1.34990	+13	1.34979	+ 2
2	1.0	9.0	1.35205	1.35226	+21	1.35204	− 1
3	1.5	8.5	1.35424	1.35459	+35	1.35429	+ 5
4	2.0	8.0	1.35639	1.35690	+51	1.35652	+13
5	2.5	7.5	1.35859	1.35918	+59	1.35874	+15
6	3.0	7.0	1.36092	1.36143	+51	1.36095	+ 3
7	3.5	6.5	1.36312	1.36366	+54	1.36316	+ 4
8	4.0	6.0	1.36534	1.36585	+51	1.36531	− 3
9	4.5	5.5	1.36717	1.36803	+86	1.36748	+31
10	5.0	5.0	1.36919	1.37018	+99	1.36963	+44
11	5.5	4.5	1.37152	1.37230	+78	1.37176	+24
12	6.0	4.0	1.37390	1.37440	+50	1.37388	− 2
13	6.5	3.5	1.37594	1.37639	+45	1.37591	− 3
14	7.0	3.0	1.37823	1.37856	+33	1.37812	−11
15	7.5	2.5	1.38021	1.38056	+35	1.38017	− 4
16	8.0	2.0	1.38233	1.38257	+24	1.38224	− 9
17	8.5	1.5	1.38446	1.38456	+10	1.38430	−16
18	9.0	1.0	1.38658	1.38652	− 6	1.38634	−24
	$CeCl_3$	—	1.39039	—	0	—	0

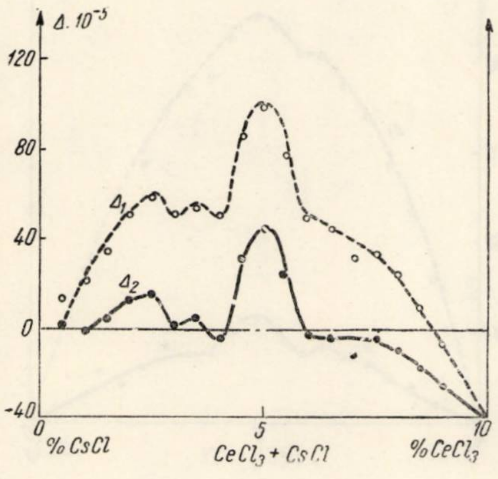


Fig. 8—Curves of the $CeCl_3 + CsCl$ system.

The curves present three maxima corresponding to the compounds: $[CeCl_6]Cs_3$; $[CeCl_5]Cs_2$; $[CeCl_4]Cs$; the last compound is the most stable.

Table 9

Experimental data for $LaBr_3$ in water

No.	Concentration %	$n_D^{20°}$	No.	Concentration %	$n_D^{20°}$
1	3.737	1.33915	14	15.739	1.36084
2	5.440	1.34165	15	16.136	1.36151
3	5.728	1.34210	16	17.673	1.36464
4	6.455	1.34339	17	18.749	1.36721
5	8.780	1.34754	18	19.225	1.36807
6	10.125	1.34984	19	20.500	1.37085
7	10.559	1.35080	20	22.476	1.37511
8	10.788	1.35109	21	24.036	1.37897
9	11.686	1.35282	22	25.080	1.38124
10	13.199	1.35558	23	28.900	1.39124
11	13.335	1.35601	24	31.136	1.39911
12	14.578	1.35841	25	35.377	1.40860
13	15.00	1.35924	26	39.751	1.42186

$$B_{iLaBr_3} = 1.652 \times 10^{-5}$$

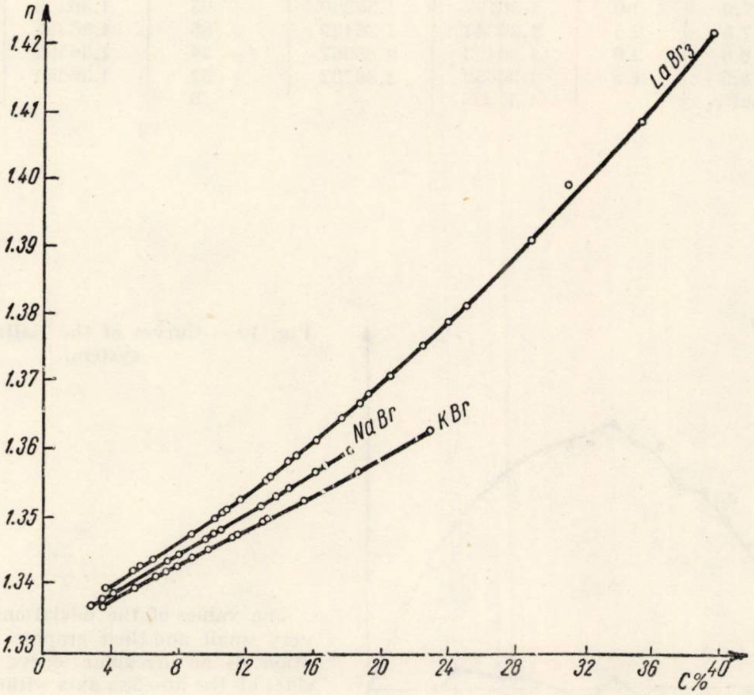


Fig. 9.—Variation curve of the refraction index versus concentration with $LaBr_3$, NaBr and KBr solutions in water, for the calculation of the B_i constant.

Table 10

Experimental data for the equimolar mixture

$LaBr_3 + NaBr$

$0.545\ m + 0.546\ m$

$LaBr_3$	$c_1 = 20.651\%$	$d_1 = 1.21933$	$n_1 = 1.37098$	$B_1 = 1.652 \times 10^{-5}$	$R_m = 41.35$
NaBr	$c_2 = 5.620\%$	$d_2 = 1.04348$	$n_2 = 1.34089$	$B_2 = 0.744 \times 10^{-5}$	$R_m = 12.84$

No.	x $LaBr_3$	y NaBr	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 \times 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 \times 10^{-5}$
	—	NaBr	1.34089	—	0	—	0
1	1.0	9.0	1.34391	1.34434	+ 43	1.34388	— 3
2	1.5	8.5	1.34542	1.34603	+ 61	1.34539	— 3
3	2.0	8.0	1.34695	1.34769	+ 74	1.34690	— 5
4	2.5	7.5	1.34845	1.34932	+ 87	1.34841	— 4
5	3.0	7.0	1.35003	1.35092	+ 89	1.34992	—11
6	3.5	6.5	1.35144	1.35250	+106	1.35143	— 1
7	4.0	6.0	1.35298	1.35406	+108	1.35295	— 3
8	4.5	5.5	1.35443	1.35559	+116	1.35447	+ 4
9	5.0	5.0	1.35602	1.35710	+108	1.35598	— 4
10	5.5	4.5	1.35751	1.35858	+107	1.35749	— 2
11	6.0	4.0	1.35899	1.36004	+105	1.35900	+ 1
12	6.5	3.5	1.36042	1.36144	+102	1.36047	+ 5
13	7.0	3.0	1.36197	1.36290	+ 93	1.36202	+ 5
14	7.5	2.5	1.36344	1.36429	+ 85	1.36351	+ 7
15	8.0	2.0	1.36493	1.36567	+ 74	1.36502	+ 9
16	8.5	1.5	1.36650	1.36702	+ 52	1.36650	0
	$LaBr_3$	—	1.37098	—	0	—	0

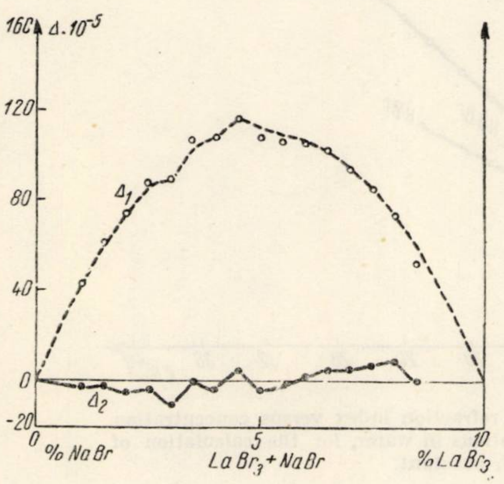


Fig. 10.— Curves of the $LaBr_3 + NaBr$ system.

The values of the deviations (Δ_2) are very small and their graphic representation is an irregular curve on both sides of the abscissa axis without allowing to draw conclusions about the formation of compounds.

This fact agrees with theoretical considerations.

Table 11

Experimental data for the equimolar mixture

$LaBr_3 + KBr$

0.488 *m* + 0.487 *m*

$LaBr_3$	$c_1 = 18.506\%$	$d_1 = 1.19375$	$n_1 = 1.36661$	$B_1 = 1.652 \times 10^{-5}$	$R_m = 41.16$
KBr	$c_2 = 5.799\%$	$d_2 = 1.04127$	$n_2 = 1.33982$	$B_2 = 0.603 \times 10^{-5}$	$R_m = 14.85$

No.	x $LaBr_3$	y KBr	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 \times 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 \times 10^{-5}$
	—	KBr	1.33982	—	0	—	0
1	1.0	9.0	1.34251	1.34284	+33	1.34250	−1
2	1.5	8.5	1.34386	1.34432	+46	1.34384	−2
3	2.0	8.0	1.34523	1.34578	+55	1.34518	−5
4	2.5	7.5	1.34655	1.34722	+67	1.34653	−2
5	3.0	7.0	1.34791	1.34864	+73	1.34788	−3
6	3.5	6.5	1.34925	1.35004	+79	1.34923	−2
7	4.0	6.0	1.35055	1.35142	+87	1.35058	+3
8	4.5	5.5	1.35187	1.35278	+91	1.35192	+5
9	5.0	5.0	1.35325	1.35412	+87	1.35326	−1
10	5.5	4.5	1.35460	1.35545	+85	1.35461	−1
11	6.0	4.0	1.35592	1.35675	+83	1.35595	+3
12	6.5	3.5	1.35728	1.35804	+76	1.35729	+1
13	7.0	3.0	1.35859	1.35932	+73	1.35864	+5
14	7.5	2.5	1.35999	1.36057	+58	1.35997	−2
15	8.0	2.0	1.36128	1.36181	+53	1.36130	+2
	$LaBr_3$	—	1.36661	—	0	—	0

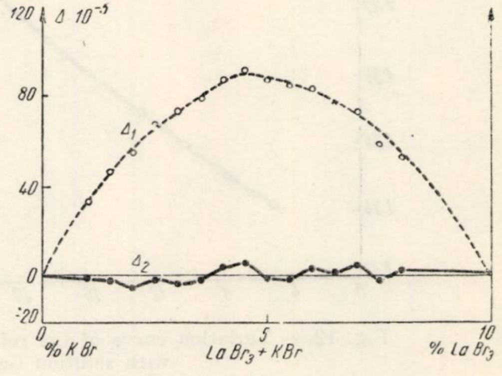


Fig. 11. — Curves of the $LaBr_3 + KBr$ system.

As in the previous system, no compound is formed; one could expect such a result in this case.

Table 12

Experimental data for $CeBr_3$ in water

No.	Concentration %	$n_D^{20°}$
1	4.613	1.34021
2	5.021	1.34093
3	6.030	1.34258
4	7.811	1.34564
5	8.207	1.34639
6	10.304	1.35010
7	11.756	1.35265
8	12.795	1.35468
9	15.269	1.35930
10	17.353	1.36363
11	18.162	1.36551
12	21.807	1.37342
13	22.071	1.37400
14	24.020	1.37834
15	27.904	1.38753
16	32.876	1.40144
17	34.00	1.40386
18	38.921	1.41871

$$B_{i\ CeBr_3} = 1.659 \times 10^{-5}$$

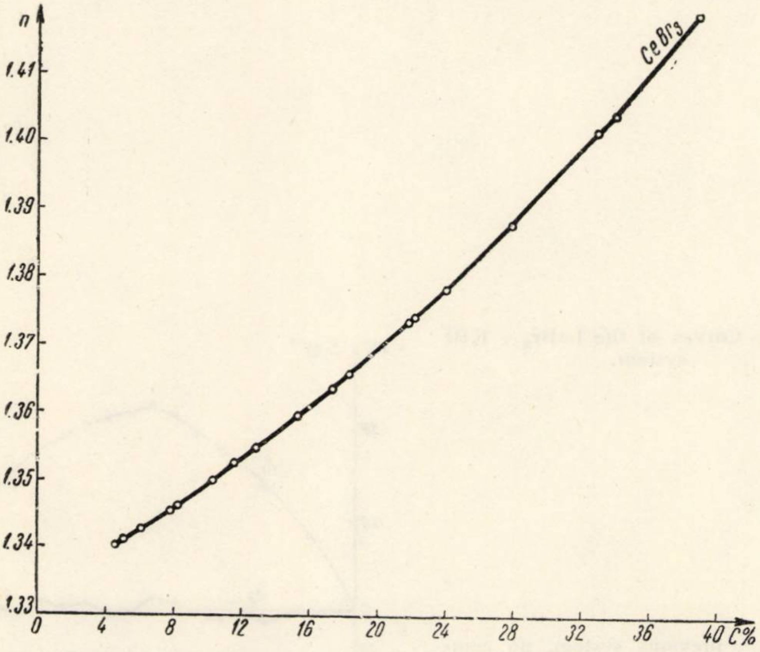


Fig. 12. — Variation curve of the refraction index versus concentration with solution $CeBr_3$ in water.

Table 13

Experimental data for the equimolar mixture

$CeBr_3 + NaBr$

0.501 *m* + 0.510 *m*

$CeBr_3$	$c_1 = 19.047\%$	$d_1 = 1.19137$	$n_1 = 1.36727$	$B_1 = 1.659 \times 10^{-5}$	$R_m = 43.69$
NaBr	$c_2 = 5.25\%$	$d_2 = 1.04011$	$n_2 = 1.34019$	$B_2 = 0.774 \times 10^{-5}$	$R_m = 12.80$

No.	x $CeBr_3$	y NaBr	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 \times 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 \times 10^{-5}$
	—	NaBr	1.34019	—	0	—	0
1	1.0	9.0	1.34270	1.34324	+54	1.34285	+15
2	1.5	8.5	1.34433	1.34474	+41	1.34421	−12
3	2.0	8.0	1.34568	1.34621	+53	1.34555	−13
4	2.5	7.5	1.34706	1.34767	+61	1.34691	−15
5	3.0	7.0	1.34842	1.34910	+68	1.34826	−16
6	3.5	6.5	1.34977	1.35052	+75	1.34962	−15
7	4.0	6.0	1.35114	1.35191	+77	1.35097	−17
8	4.5	5.5	1.35250	1.35329	+79	1.35234	−16
9	5.0	5.0	1.35391	1.35464	+53	1.35369	−22
10	5.5	4.5	1.35527	1.35598	+61	1.35505	−22
11	6.0	4.0	1.35660	1.35730	+70	1.35641	−19
12	6.5	3.5	1.35796	1.35861	+65	1.35778	−18
13	7.0	3.0	1.35931	1.35989	+58	1.35913	−18
14	7.5	2.5	1.36066	1.36116	+50	1.36049	−17
15	8.0	2.0	1.36202	1.36241	+39	1.36185	−17
16	8.5	1.5	1.36334	1.36365	+31	1.36321	−13
17	9.0	1.0	1.36471	1.36487	+16	1.36456	−15
	$CeBr_3$	—	1.36727	—	0	—	0

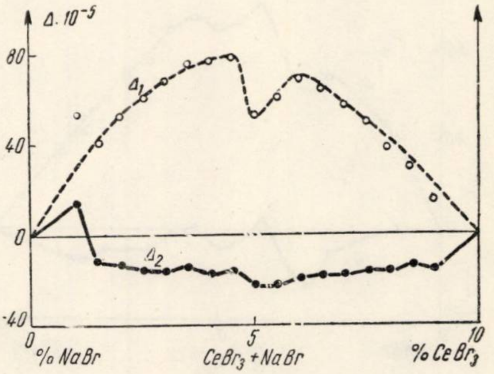


Fig. 13.— Curves of the $CeBr_3 + NaBr$ system.

As one can see from the shape of the curves, in the case of the above system no compound is formed ; from the value of the deviations, the Δ_2 curve appears almost linear. This fact agrees with theoretical considerations.

Table 14

Experimental data for the equimolar mixture

$CeBr_3 + KBr$

$0.516\ m + 0.516\ m$

$CeBr_3$	$c_1 = 19.617\%$	$d_1 = 1.19735$	$n_1 = 1.36850$	$B_1 = 1.659 \times 10^{-5}$	$R_m = 43.96$
KBr	$c_2 = 6.141\%$	$d_2 = 1.04386$	$n_2 = 1.34025$	$B_2 = 0.603 \times 10^{-5}$	$R_m = 14.86$

No.	x $CeBr_3$	y KBr	$n_D^{20°}$	n_{t_1}	$\Delta_1 \times 10^{-5}$	n_{t_2}	$\Delta_2 \times 10^{-5}$
	—	KBr	1.34025	—	0	—	0
1	1.0	9.0	1.34304	1.34344	+40	1.34305	+ 1
2	1.5	8.5	1.34448	1.34500	+52	1.34446	− 2
3	2.0	8.0	1.34594	1.34654	+60	1.34587	−. 7
4	2.5	7.5	1.34738	1.34806	+68	1.34728	−10
5	3.0	7.0	1.34895	1.34956	+61	1.34870	−25
6	3.5	6.5	1.35025	1.35103	+78	1.35011	−14
7	4.0	6.0	1.35159	1.35258	+99	1.35163	+ 4
8	4.5	5.5	1.35300	1.35392	+92	1.35295	− 5
9	5.0	5.0	1.35446	1.35534	+88	1.35437	− 9
10	5.5	4.5	1.35579	1.35673	+94	1.35579	0
11	6.0	4.0	1.35723	1.35811	+88	1.35721	− 2
12	6.5	3.5	1.35872	1.35947	+75	1.35863	− 9
13	7.0	3.0	1.36013	1.36081	+68	1.36004	− 9
14	7.5	2.5	1.36154	1.36213	+59	1.36145	− 9
15	8.0	2.0	1.36301	1.36344	+43	1.36287	−14
16	8.5	1.5	1.36439	1.36473	+34	1.36428	−11
	$CeBr_3$	—	1.36850	—	0	—	0

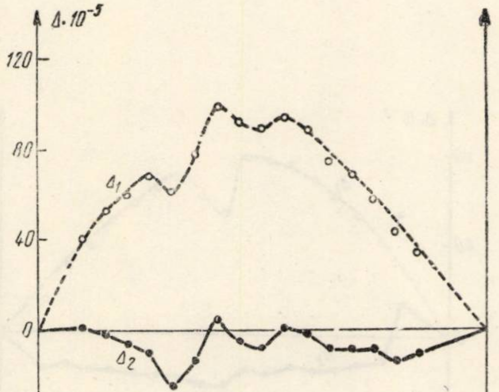


Fig. 14. — Curves of the $CeBr_3$ + KBr system.

As in the previous system, no compound is formed, the values of Δ_2 deviations are placed on an irregular curve on both sides of the abscissa axis, one could have expected such a result in this case too.

CONCLUSIONS

The results of our investigations can be summarized as follows:

1) In the case of systems of type $Me^{III}Cl_3 - Me^{I}Cl$ where $Me^{III} = La$, Ce, and Me^{I} = Na, K, Cs, the refractometric method allowed to evidence the formation in 1 molar aqueous solution of compounds of superior order such as: $[LaCl_4]Me^{I}$; $[LaCl_5]Me^{I}_2$; $[LaCl_6]Me^{I}_3$; as well as: $[CeCl_4]Me^{I}$, $[CeCl_5]Me^{I}_2$, $[CeCl_6]Me^{I}_3$, where Me^{I} = Na, K, Cs.

From the values of the deviations it results that $[LaCl_4]Me^{I}$ and $[CeCl_4]Me^{I}$ are the most stable compounds, as one could have expected it theoretically.

Our results agree with those obtained by the authors mentioned above [2], [3], [4], [6], who used other methods.

2) The refractometric study of systems of type $Me^{III}Br_3 - Me^{I}Br$ where Me^{III} = La, Ce and Me^{I} = Na, K in 0.5 molar solutions shows that in these conditions no compound of superior order is formed. This can be explained by the fact that on replacing the Cl^- ion with the Br^- ion, the stability of the compound decreases with the increase of the halogen ionic radius; this fact can also be observed in the stability of other halogeno-complexes of other metals.

3) On comparing the respective compounds of the same type of La and Ce one finds a reduced stability for Ce; the explanation is that the ionic radius of La is smaller.

4) One observes a decrease of the stability of compounds of the same type from Na to Cs as a slight influence of the alkaline metal.

5) The specific molar reflections of the respective simple salts were determined; for the refractions already described a good agreement with the literature data was found.

Received July 12th 1962

REFERENCES

1. Е. П. Дергунов, Доклады Акад. Наук СССР, 1025 – 8 (1952).
2. В. А. Плотников, С. И. Якубсон., Ж. Физ. Химии, **12**, 113 (1938).
3. R. J. Meyer, A. Wassjuchnoff, Z. Anorg. Chem., **86**, 273 (1914).
4. И. С. Морозов, З. Н. Шевцова, И. В. Клюкина, Журнал Неорг. Химии, **2**, 1639 (1957).
5. Сун-ин-Кижу, И. С. Морозов, Журнал Неорг. Химии, **3**, 1914 (1958).
6. S. Senderoff, S. W. Mellors, R. I. Bretz, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 878–96 (1960).
7. Gh. Spacu, E. Popper, Z. physik. Chem. (B), **25**, 460 (1934); **30**, 113 (1935); **35**, 223 (1937); **41**, 112 (1938); Bull. Soc. Sc. Cluj, **7**, 400, **8**, 5 (1934).
8. Н. Ф. Ермоленко, С. И. Левитман, Ж. общ. Химии, **20**, 31 (1950). Н. Ф. Ермоленко, А. И. Маккавеева, Ж. общ. Химии, **21**, 1741, (1952).
9. Gh. Spacu, I. G. Murgulescu, E. Popper, Z. physik. Chem. (B), **52**, 117 (1942)

CONCLUSIONS

The results of our investigations can be summarized as follows:

1) In the case of systems of type $Me^{III}Cl_3 - MeCl$ where Me^{III} = La, Ce, and Me^{I} = Na, K, Cs, the refractometric method allowed to evidence the formation in 1 molar aqueous solution of compounds of superior order such as $[LaCl_4]Me^{I}$; $[LaCl_5]Me^{I}_2$; $[LaCl_6]Me^{I}_3$ as well as $[CeCl_4]Me^{I}$; $[CeCl_5]Me^{I}_2$; $[CeCl_6]Me^{I}_3$, where Me^{I} = Na, K, Cs.

From the values of the deviations it results that $[LaCl_4]Me^{I}$ and $[CeCl_4]Me^{I}$ are the most stable compounds, as one could have expected theoretically.

Our results agree with those obtained by the authors mentioned above [1], [3], [4], [8], who used other methods.

2) The refractometric study of systems of type $Me^{III}Br_3 - MeBr$ where Me^{III} = La, Ce and Me^{I} = Na, K in 0.5 molar solutions shows that in these conditions no compound of superior order is formed. This can be explained by the fact that on replacing the Cl⁻ ion with the Br⁻ ion, the stability of the compound decreases with the increase of the halogen ionic radius; this fact can also be observed in the stability of other halogeno-complexes of other metals.

3) On comparing the respective compounds of the same type of La and Ce one finds a reduced stability for Ce; the explanation is that the ionic radius of La is smaller.

4) One observes a decrease of the stability of compounds of the same type from Na to Cs as a slight influence of the alkaline metal.

5) The specific molar refractions of the respective simple salts were determined; for the refractions already described a good agreement with the literature data was found.

Received July 13th 1962

REFERENCES

1. N. N. [illegible], [illegible] Anal. [illegible], 1958 – 8 (1952).
2. H. J. [illegible], C. H. [illegible], J. Am. Chem. Soc., 12, 413 (1958).
3. R. L. [illegible], [illegible], J. Amer. Chem. Soc., 66, 173 (1944).
4. [illegible], [illegible], N. G. [illegible], Журнал Неорг. Химии, 3, [illegible] (1958).
5. [illegible], N. I. [illegible], Журнал Неорг. Химии, 3, [illegible] (1958).
6. [illegible], [illegible], [illegible], Acad. Sci., 14, [illegible] (1962).
7. [illegible], [illegible], J. Amer. Chem. [illegible], 66, [illegible] (1944); 57, [illegible] (1935); Bull. Soc. Chim. [illegible].
8. [illegible], [illegible], Журнал Неорг. Химии, 29, [illegible] (1956).
[illegible], Журнал Неорг. Химии, 3, [illegible] (1958).
9. [illegible], [illegible], J. Amer. Chem. Soc., 56, [illegible] (1934).

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ АММИНОВ

АКАДЕМИК И. Г. МУРГУЛЕСКУ и Е. И. СЕГАЛ

Лаборатория физической химии Бухарестского университета

В работе изучалась кинетика изотермического разложения порошков хлористого гексамминоникеля (II) и моногидрата сульфата тетрамминмеди (II).

Разложение хлористого гексамминоникеля (II) до диаммина происходит в одной ступени, кинетически характеризуемой уравнением реакции нулевого порядка.

Разложение моногидрата сульфата тетрамминмеди (II) происходит в двух ступенях, причем первая ступень соответствует потере одной молекулы воды, а вторая — двум молекулам аммиака. Каждая из двух ступеней кинетически характеризуется линейной закономерностью нулевого порядка.

В трех предыдущих сообщениях [1], [2] и [3] были представлены полученные нами результаты по кинетике изотермического обезвоживания кристаллогидратов $ZnSO_4.7H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и $NiCl_2.6H_2O$. Для проверки обобщенности обнаруженных закономерностей мы поставили себе целью распространить наши исследования также и на некоторые комплексные аммины, аналогичные изученным нами кристаллогидратам, или другим, указанным в соответствующей литературе [4], [5].

В настоящем сообщении представлены результаты, полученные при термическом разложении хлористого гексамминоникеля (II) и моногидрата сульфата тетрамминмеди (II).

Изучая упругость диссоциации хлористых амминов никеля, В. Бильц и Б. Феткенхойер [6] обнаружили следующие соединения:

$$[Ni(NH_3)_6]\,Cl_6,\ [Ni(NH_3)_2]\,Cl_2,\ [Ni(NH_3)]\,Cl_2.$$

Что касается разложения моногидрата сульфата тетрамминмеди (II), в литературе указывается, что в области температур от 100 до 125°C теряется одна молекула воды, а затем две молекулы аммиака [7]. Это поведение резко отличается от аналогичного соединения пентагидрата сульфата меди, теряющего в двух ступенях четыре молекулы воды, соответствующие четырем молекулам аммиака моногидрата сульфата тетрамминмеди (II), причем последняя молекула воды связана прочнее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применялись: $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Cu(NH_3)_4]SO_4.H_2O$, которые были синтезированы по методам, указанным в работах Н. Г. Ключникова [8] и Г. Брауера [7].

Разложение порошков этих амминов было исследовано в воздушном потоке, в установке, подобной использованной при обезвоживании кристаллогидратов [1], с тем отличием, что трубки с хлоридом кальция были заменены трубками с концентрированной серной кислотой, которые задерживали как воду, так и аммиак.

Вещества измельчались и пропускались через сита, позволяющие отобрать частицы с диаметром от 0,75 до 0,060 мм. Во время измерений подача воздуха поддерживалась между 8 и 9 л/ч, причем увеличение подачи сверх этих значений не влияло на скорость разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

РАЗЛОЖЕНИЕ ХЛОРИСТОГО ГЕКСАММИНОНИКЕЛЯ (II)

Была прослежена скорость разложения до диаммина по реакции

$$[Ni(NH_3)_6]\,Cl_{2(\text{тв})} \longrightarrow [Ni(NH_3)_2]\,Cl_{2(\text{тв})} + 4NH_{33}(\text{г}). \qquad (I)$$

Разложение происходит в режиме, характеризующемся кинетической закономерностью, соответствующей нулевому порядку реакции

$$m_0 = K_0 t, \qquad (1)$$

где m_0 представляет собой количество аммиака, выделяющегося в момент времени t, а k_0 является константной скорости.

В таблицы 1, 2, 3, 4 и 5 внесены некоторые результаты кинетических измерений. Для каждой таблицы показаны рабочая температура, масса m_0 разлагаемого порошка, а также и количество a_0 газа, выделяющегося при реакции I.

Таблица 1

$T = 378°K$ $mp = 0{,}5000$ г $a_0 = 0{,}1464$ г

t (мин)	m_0 (г)	k_0 (г. мин$^{-1}$)
10	0,0112	0,00112
20	0,0231	0,00115
30	0,0375	0,00125
40	0,0520	0,00130
50	0,0654	0,00131
60	0,0793	0,00132
70	0,0932	0,00133
80	0,1062	0,00135
90	0,1170	0,00131
100	0,1269	0,00127
		0,00127

Таблица 2

$T = 383°K$ $mp = 0{,}5000$ г $a_0 = 0{,}1464$ г

t (мин)	m_0 (г)	k_0 (г. мин$^{-1}$)
10	0,0148	0,00148
20	0,0299	0,00150
30	0,0471	0,00157
40	0,0629	0,00157
50	0,0799	0,00160
60	0,0967	0,00161
70	0,1123	0,00160
80	0,1245	0,00156
90	0,1343	0,00149
100	0,1407	0,00141
		0,00154

Таблица 3

$T = 338°K$ $mp = 0{,}5000$ г $a_0 = 0{,}1464$ г

t (мин)	m_0 (г)	k_0 (г. мин$^{-1}$)
10	0,0204	0,00204
20	0,0447	0,00224
30	0,0685	0,00228
40	0,0926	0,00232
50	0,1155	0,00231
60	0,1332	0,00222
70	0,1462	0,00209
		0,00221

Таблица 4

$T = 393°K$ $mp = 0{,}5000$ г $a_0 = 0{,}1464$ г

t (мин)	m_0 (г)	k_0 (г. мин$^{-1}$)
10	0,0249	0,00249
20	0,0521	0,00260
30	0,0787	0,00262
40	0,1060	0,00265
50	0,1288	0,00258
60	0,1443	0,00240
		0,00256

Таблица 5

$T = 398°K$ $mp = 0{,}5000$ г $a_0 = 0{,}1464$ г

t (мин)	m_0 (г)	k_0 (г. мин$^{-1}$)
10	0,0325	0,00325
20	0,0690	0,00345
30	0,1052	0,00351
40	0,1350	0,00338
50	0,1440	—
		0,00340

Из рассмотрения таблиц, а также из графика рис. 1 явно следует линейная зависимость количества выделяющегося аммиака от времени.

Постоянные k_0, рассчитанные по уравнению (1), подчиняются закону Аррениуса, как следует из рис. 2, где на ординате отложены

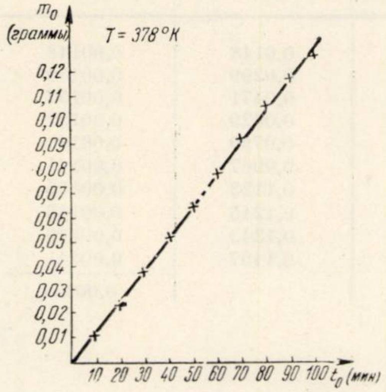


Рис. 1

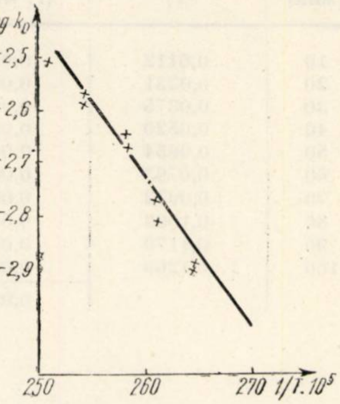


Рис. 2

логарифмы констант скорости, а на абсциссе — обратные значения абсолютных температур. По исходному значению ординаты и по наклону прямой можно определить предэкспоненциальный множитель A_0 и энергию активации E, имеющие соответственно значения:

$A_0 = 1{,}687.105$ г. мин$^{-1}$, $E = 14{,}34$ ккал/моль, так что зависимость k_0 от температуры дана уравнением

$$\log k_0 = 5{,}227 - \frac{14\,340}{4{,}573\ T}. \qquad (2)$$

Постоянные k_0 могут быть рассчитаны при помощи этого уравнения, а полученные результаты — сопоставлены с экспериментально найденными. Как вытекает из таблицы 6, соответствие между вычисленными и экспериментальными данными — удовлетворительное.

Таблица 6

	k_0	
T°K	замечено	рассчитано
378	0,00126	0,00128
383	0,00160	0,00164
388	0,00217	0,00208
393	0,00261	0,00261
398	0,00323	0,00327

РАЗЛОЖЕНИЕ МОНОГИДРАТА СУЛЬФАТА ТЕТРАММИНМЕДИ (II)

Разложение происходит в двух ступенях, по реакциям:

$$[Cu(NH_3)_4]\ SO_4.H_2O_{(тв)} \rightarrow [Cu(NH_3)_4]\ SO_{4(тв)} + H_2O_{\ (г)}, \qquad (II)$$

$$[Cu(NH_3)_4]\ SO_{4\ (тв)} \rightarrow [Cu(NH_3)_2]\ SO_{4\ (тв)} + 2NH_{3\ (г)}. \qquad (III)$$

Для каждой ступени кинетика разложения удовлетворительно следует уравнению (1), как это вытекает из таблиц 7, 8, 9, 10 *)

*) В этих таблицах, в первом и втором столбцах, указаны общие количества аммиака, выделенные в момент времени t.

Таблица 7

$T = 373°K$ $mp = 0{,}5000$ г $a_0 = 0{,}0366$ г $a'_0 = 0{,}0692$ г

t (мин)	m (г)	t_0 (мин)	m_0 (г)	k_0 (г. мин$^{-1}$)	t'_0 (мин)	m'_0 (г)	k'_0 (г. мин$^{-1}$)
10	0,0103	10	0,0103	0,00103	—	—	—
20	0,0227	20	0,0227	0,00114	—	—	—
30	0,0333	30	0,0333	0,00111	—	—	—
		33	0,0366	—	—	—	—
40	0,0431	—	—	—	—	—	—
50	0,0497	—	—	—	17	0,0131	—
60	0,0527	—	—	—	27	0,0161	0,00030
70	0,0565	—	—	—	37	0,0199	0,00038
80	0,0600	—	—	—	47	0,0234	0,00033
90	0,0642	—	—	—	57	0,0276	0,00042
100	0,0682	—	—	—	67	0,0316	0,00040
110	0,0716	—	—	—	77	0,0350	0,00034
				0,00109			0,00037

Таблица 8

$T = 378°K$ $mp = 0{,}5000$ г $a_0 = 0{,}0366$ г $a'_0 = 0{,}0692$ г

t (мин)	m (г)	t_0 (мин)	m_0 (г)	k_0 (г. мин$^{-1}$)	t'_0 (мин)	m'_0 (г)	k'_0 (г. мин$^{-1}$)
10	0,0172	10	0,0172	0,00172	—	—	—
20	0,0344	20	0,0344	0,00172	—	—	—
		22	0,0366	—	—	—	—
30	0,0482	—	—	—	—	—	—
40	0,0548	—	—	—	18	0,0182	0,00066
50	0,0608	—	—	—	28	0,0242	0,00066
60	0,0672	—	—	—	38	0,0306	0,00064
70	0,0742	—	—	—	48	0,0376	0,00070
80	0,0802	—	—	—	58	0,0436	0,00060
90	0,0870	—	—	—	68	0,0504	0,00068
				0,00172			0,00065

Таблица 9

$T = 383°K$ $mp = 0{,}5000$ г $a_0 = 0{,}0366$ г $a'_0 = 0{,}0692$ г

t (мин)	m (г)	t_0 (мин)	m_0 (г)	k_0 (г. мин$^{-1}$)	t'_0 (мин)	m'_0 (г)	k'_0 (г. мин$^{-1}$)
10	0,0224	10	0,0224	0,00224	—	—	—
		16	0,0366	—	—	—	—
20	0,0446	—	—	—	—	—	—
30	0,0560	—	—	—	14	0,0194	—
40	0,0652	—	—	—	24	0,0286	0,00092
50	0,0733	—	—	—	34	0,0367	0,00081
60	0,0809	—	—	—	44	0,0443	0,00076
70	0,0897	—	—	—	54	0,0531	0,00083
80	0,0955	—	—	—	64	0,0589	—
90	0,1005	—	—	—	—	—	—
100	0,1038	—	—	—	—	—	—
				0,00224			0,00084

Таблица 10

$T = 393°К$ $mp = 0{,}5000$ г $a_0 = 0{,}0366$ г $a_0' = 0{,}0692$ г

t (мин)	m (г)	t_0 (мин)	m_0 (г)	k_0 (г. мин$^{-1}$)	t_0' (мин)	m_0' (г)	k_0' (г.мин$^{-1}$)
10	0,0296	10	0,0296	0,00296	—	—	—
		13	0,0366	—	—	—	—
20	0,0540	—	—	—	7	0,0174	—
30	0,0666	—	—	—	17	0,0300	0,00126
40	0,0801	—	—	—	27	0,0435	0,00135
50	0,0926	—	—	—	37	0,0560	0,00125
60	0,1012	—	—	—	47	0,0648	—
70	0,1052	—	—	—	57	—	—
							0,00129

и рис. 3, где показаны некоторые из результатов кинетических измерений.

Обозначения в таблицах те же, с той разницей, что величины со знаком (′) соответствуют второй ступени разложения.

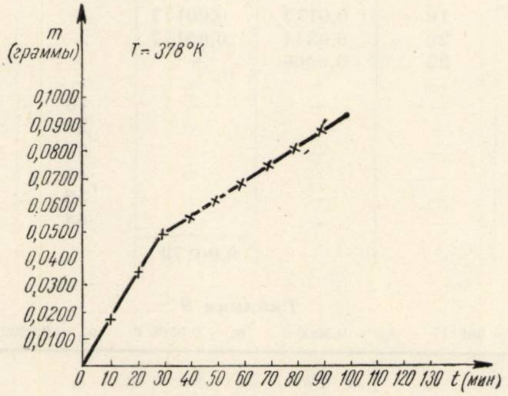


Рис. 3

Постоянные k_0 и k_0', соответствующие реакциям (II) и (III), подчиняются уравнению Аррениуса, как видно из рис. 4 и 5.

Были получены следующие значения для предэкспоненциальных множителей и энергий активации:

$$A_0 = 2{,}29{,}10^6 \text{ г. мин}^{-1}, \qquad E_0 = 15{,}85 \text{ ккал/моль},$$

$$A_0' = 1{,}74{,}10^8 \text{ г. мин}^{-1}, \qquad E_0' = 19.86 \text{ ккал/моль}.$$

Уравнения, выражающие зависимость k_0 и k_0' от T, имеют следующий вид:

$$\log k_0 = 6{,}360 - \frac{15\,850}{4{,}575\;T}, \tag{3}$$

$$\log k_0' = 8{,}240 - \frac{19\,860}{4{,}573\;T}. \tag{4}$$

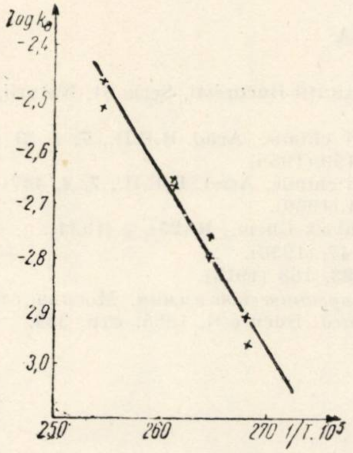


Рис. 4

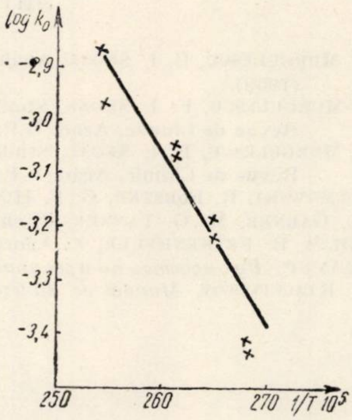


Рис. 5

В таблицах 11 и 12 сопоставляются значения постоянных k_0 и k_0', рассчитанные при помощи этих соотношений, с полученными экспериментальным путем.

И в этом случае соответствие удовлетворительное.

Таблица 11)*

k_0

T°K	замечено	рассчитано
373	0,00116	0,00117
378	0,00165	0,00156
383	0,00222	0,00207
393	0,00318	0,00352

Таблица 12

k_0'

T°K	замечено	рассчитано
373	0,00038	0,00040
378	0,00063	0,00056
383	0,00087	0,00079
393	0,00133	0,00155

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Некоторые соображения, высказанные в одной из предыдущих работ [1], могут быть применены и для объяснения результатов, полученных при разложении хлористого гексамминоникеля (II) и моно-

*) Значения постоянных в табл. 6, 11 и 12 представляют средние двух серий измерений.

гидрата сульфата тетрамминмеди (II). Действительно, если допустить, что скорость разложения одного кристаллического зерна пропорциональна скорости диффузии аммиака или воды в поверхностном слое, можно получить, применяя первый закон Фика в случае постоянного градиента концентрации, уравнение (1), проверенное опытным путем.

Представлена в редакцию 13 февраля 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. G. MURGULESCU, E. I. SEGAL, Analele Universităţii Bucureşti, Seria Şt. Naturii, **22**, 75 (1959).
2. I. G. MURGULESCU, E. I. SEGAL, Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **7**, *1*, 21 (1959); Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **4**, *2*, 159 (1959).
3. I. G. MURGULESCU, E. I. SEGAL, Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **7**, *4*, 447 (1959); Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **5**, *1*, 4 (1960).
4. S. SCUMOWSKI, R. FÖRSTER, G. F. HUTIG, Z. Physik Chem., **B** (**25**), *1* (1934).
5. W. E. GARNER, M. G. TANNER, J. chem. soc., 47, (1930).
6. W. BILTZ, B. FETKENHEUER, Z. Anorg. Chem. **83**, 163 (1913).
7. Г. БРАУЕР, *Руководство по препаративной неорганической химии.* Москва, стр. 470.
8. N. G. KLIUCINIKOV, *Manual de sinteză anorganică.* Bucureşti, 1955, стр. 359.

НОВЫЙ СИНТЕЗ ЭФИРА 3-ИНДОЛИЛПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ

Академик К. Д. НЕНИЦЕСКУ, Д. РЭЙЛЯНУ и Н. АНГЕЛИДЕ

Центр химических исследований Академии РНР
Отдел органической химии
БУХАРЕСТ

Описывается новый синтез эфира 3-индолилпировиноградной кислоты, заключающийся в клайзеновской конденсации 3-индолуксусного и щавелевого эфиров и кетонном расщеплении полученного эфира (β-индолил)-оксалилуксусной кислоты.

Эфир 3-индолилпировиноградной кислоты получается с 55%-м выходом. В ходе реакции образуется также свободная кислота с 25%-м выходом. Таким образом, общий выход составляет 80%.

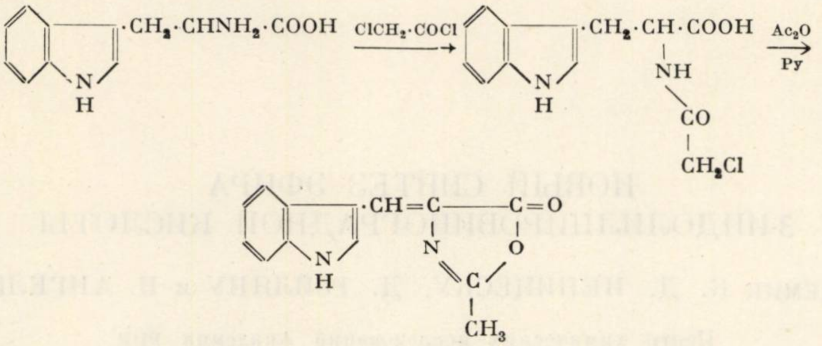
Описываются также простые способы получения соответствующих оксимов.

Биологический интерес исследований, касающихся обмена триптофана [1] и образования 3-индолилуксусной кислоты в растениях [2], [3] привел к синтезу веществ, считающихся промежуточными продуктами в этих биохимических превращениях. В этом классе важную роль играет 3-индолилпировиноградная кислота [1], [4], [5].

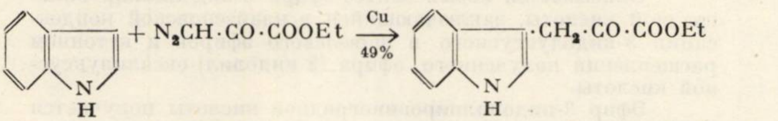
До последнего времени 3-индолилпировиноградная кислота была мало изучена, причем более старые синтезы являются неудовлетворительными [6], [7]. Недавно в литературе появились новые способы получения и исследовались условия, влияющие на устойчивость этой кислоты [1], [5], причем был особо отмечен тот факт, что ее неустойчивость не исключает участие в биологических системах [8].

Большинство способов получения 3-индолилпировиноградной кислоты используют реакции конденсации β-индолальдегида со следую-

щими компонентами: гиппуровой кислотой [6], роданином [7], гидантоином [5] или ацетуровой кислотой [1]. Выходы лежат в пределах 23—40%. К. Шоу и сотрудники [1] описывают также способ получения соответствующего непредельного азлактона из триптофана при помощи бергмановской перегруппировки α-(α-галогеноацил)-аминокислот [9].

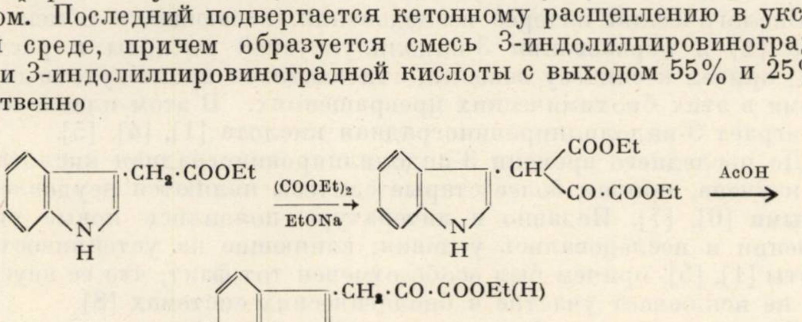


И. Ратуски и Ф. Шорм [10], используя реакции диазоуксусного эфира с *N*-метилпирролом и индолом, описанные в литературе К. Д. Неницеску [11] и Р. Манске [12], синтезировали 3-индолилпировиноградный эфир из диазопировиноградного эфира и индола в присутствии металлической меди с 49% выходом сырого продукта



В настоящей работе предлагается синтез эфира 3-индолилпировиноградной кислоты, исходя из 3-индолилуксусной кислоты, которая, как показали предыдущие исследования, получается сравнительно легко из антраниловой кислоты [13].

В результате конденсации 3-индолилуксусного эфира с щавелевым эфиром получается (3-индолил)-оксалилуксусный эфир с 89%-м выходом. Последний подвергается кетонному расщеплению в уксуснокислой среде, причем образуется смесь 3-индолилпировиноградного эфира и 3-индолилпировиноградной кислоты с выходом 55% и 25% соответственно



Опыты, поставленные с целью применения при расщеплении других сред взамен уксусной кислоты, привели к неудовлетворительным результатам.

В другой серии опытов были сделаны попытки синтезировать 3-индолилпировиноградную кислоту гидролизом β-циан-β-(3-индолил)-пировиноградного эфира, гладко получающегося из *N*-ацетил-3-индолилацетонитрила [13]. Метод не привел к удовлетворительным результатам, однако, при этом был разработан простой способ получения β-циан-β-(3-индолил)-пировиноградного эфира.

Из 3-индолилпировиноградной кислоты и ее эфира получаются гладко и с хоршими выходами соответствующие оксимы. В литературе описаны методы восстановления этих оксимов в триптофан, соответственно в его эфир [10], [14].

При применении этих методов к оксиму фенилпировиноградной кислоты был значительно повышен выход фенилаланина (выше 90 %), при работе в присутствии аммиака. Методы, описанные в литературе, дают значительно меньшие выходы [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(3-Индолил)-оксалилуксусный эфир. Приготавливают этилат натрия из 0,7 г (0,03 атг) порошка натрия в 20 мл абсолютного эфира и 1,75 мл (0,03 моля) абсолютного этанола. Далее вводят по каплям, непрерывно перемешивая, смесь 4,5 г (0,031 моля) щавелевого эфира и 6 г (0,03 моля) 3-индолилуксусного эфира [16], растворенного в 7 мл абсолютного эфира. Продолжают перемешивание в течение часа, затем смесь вливают в холодную воду и экстрагируют бензолом непрореагировавшие исходные вещества. Водный слой охлаждают добавлением льда и подкисляют HCl 1 : 1; отделившееся масло экстрагируют несколько раз эфиром. Эфирный экстракт промывают $NaHCO_3$ 5%, затем водой и сушат над Na_2SO_4. После удаления эфира получают 8 г *(3-индолил)-оксалилуксусного эфира*, в виде некристаллизующегося масла; выход 89%.

Этиловый эфир 3-индолилпировиноградной кислоты и 3-индолилпировиноградная кислота. Растворяют 12 г (0,04 моля) сырого (3-индолил)-оксалилуксусного эфира в 120 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят с обратным холодильником в течение 3 часов. По истечении этого времени, когда реакция практически закончена, смесь мгновенно охлаждают и разбавляют водой; эту операцию необходимо осуществить мгновенно, так как при более длительном стоянии образованные вещества разлагаются. При разбавлении водой образуется желтый осадок, который фильтруют спустя несколько минут, причем получают 5 г сырого *этилового эфира 3-индолилпировиноградной кислоты*; выход 55%, т. пл. 128°С. После повторных перекристаллизаций из водного этанола т.пл.149°С (лит. т.пл.151—152°С [10]).

$C_{13}H_{13}NO_3$ (231,2) вычисл. C 67,52 H 5,66 N 6,06

найдено C 67,90 H 5,73 N 6,15

Из фильтрата осаждается за ночь кристаллический осадок *3-индолилпировиноградной кислоты* 2 г, выход 25%, т.пл. 190°С (разл.). После перекристаллизации из уксусной кислоты и сушки в вакууме над КОН, т.пл.212°С. (разл.).

К. Шоу и сотрудники [1] указывают т. пл. 219°С (разл.), после перекристаллизации из ацетона — уксусной кислоты. В остальной литературе эти значения лежат в пределах 193—214°С.

Общий выход кетонного расщепления составляет 80%.

Оксим 3-индолилпировиноградного эфира. 6 г уксуснокислого аммония растворяют в 100 мл спирта, нагревая при необходимости; далее прибавляют 3 г (0,043 моля) хлоргидрата гидроксиламина, растворенного в малом количестве воды, и 4 г (0,017 моля) 3-индолилпировиноградного эфира. После выдерживания в течение суток при комнатной температуре реакционную смесь разбавляют большим количеством воды и оставляют на ночь на холоду для кристаллизации. Получают 3 г оксима, выход 70%, т. пл. 144—147°С (разл.). После перекристаллизации из 30%-ного спирта, т.пл. 153—154°С (лит. т.пл. 156—157°С) [10].

Оксим 3-индолилпировиноградной кислоты. Растворяют 1 г (0,004 моля) эфира-оксима, полученного указанным выше образом, в 20 мл спирта и добавляют 1 г NaOH, растворенный в малом количестве воды. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение часа, разбавляют водой, спирт удаляют в вакууме и очень осторожно подкисляют, сильно охлаждая и добавляя HCl 1 : 1 по каплям. Образуется осадок оксима 3-индолилпировиноградной кислоты, 0,65 г, выход 73%, т. пл. 145° (разл.). После очистки дробным осаждением, т.пл. 150°С (разл.) (лит. т.пл. 154°С (разл.) после повторной перекристаллизации из эфира-петролейного эфира [14 а]).

β-циан-β-(3-индолил)-пировиноградный эфир. 0,4 г Na (0,017 г-ат) вводят в 5 мл спирта и после полного растворения прибавляют 2,6 г (0,018 моля) щавелевого эфира и 3,3 г (0,018 моль) *N*-ацетил-3-индолилацетонитрила [13], растворенного в малом количестве диоксана. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения реакционную смесь вливают в ледяную воду и подкисляют HCl. Выделяются желтые кристаллы, 3 г, выход 70%. После перекристаллизации из 40%-ой уксусной кислоты т.пл. 147—148°С.

Для анализа малое количество было перекристаллизовано из диоксана-воды (1 : 2); т.пл. 150°С.

$C_{14}H_{12}N_2O_3$ (256,3) вычисл. C 65,61 H 4,72 N 10,93

найдено C 65,45 H 4,85 N 10,87

Оксим фенилпировиноградной кислоты. Растворяют 5 г (0,03 моль) фенилпировиноградной кислоты и 32 г бикарбоната натрия в 320 мл воды. Добавляют малыми порциями 10 г (0,14 моль) хлоргидрата гидроксиламина, растворенного в малом количестве воды. Оставляют в течение суток при комнатной температуре, подкисляют на холоду и фильтруют образованный осадок. Получают 5,5 г оксима; выход почти количественный, т. пл. 158°С.

Фенилаланин. Растворяют 1,5 г (0,0084 моль) оксима фенилпировиноградной кислоты в 100 мл воды, содержащей 12 мл 15%-го NH_3. Гидрируют Ni-Ренэй при нормальном давлении и комнатной температуре. После 3 часов поглощается теоретическое количество водорода. Катализатор отфильтровывают и подкисляют до pH 5, причем осаждаются 1,3 г фенилаланина, выход 94%, т. пл. 237°С (разл.) (в закрытом капилляре).

Р. Годри и Р. Мак Айвор [15] получают продукт со сходной степенью чистоты, т. пл. 239—244°С (разл.) (в закрытом капилляре).

Представлена в редакцию 14 октября 1960 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Shaw, A. McMillan, A. Gudmundson, M. Armstrong, J. Org. Chem., **23**, 1171 (1958).
2. M. Coon, W. Robinson, Ann. Rev. Biochem., **27**, 587 (1958).
3. a) J. Greenberg, A. Galston, K. Shaw, M. Armstrong, Science, **125**, 992 (1957).
   b) S. Gordon, Ann. Rev. Plant Physiol., **5**, 341 (1954).
4. M. Armstrong, K. Shaw, M. Gortatowski, H. Singer, J. Biol. Chem., **232**, 17 (1958).
5. J. Bentley, K. Farrar, S. Housley, G. Smith, W. Taylor, Biochem. J., **64**, 44 (1956).
6. A. Ellinger, Z. Matsuoka, Z. physiol. Chem., **109**, 259 (1920) ; C. Z., **1920**, III, 317.
7. C. Gränacher, M. Gerö, V. Schelling, Helv. Chim. Acta, **7**, 575 (1924).
8. B. Stowe, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, **17**, 248 (1959).
9. a) M. Bergmann, F. Stern, Ann., **448**, 20 (1926).
   b) J. Sheehan, W. Duggins, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2475 (1950). и указанная здесь литература.
10. J. Ratusky, F. Sorm, Coll. Czech. Chem. Comm., **23**, 467 (1958).
11. C. D. Nenitescu, E. Solomonica, Ber., **64**, 1924 (1931).
12. R. Jackson, R. Manske, Can. J. Research, **13 B**, 170 (1935) ; C. Z., **1936**, I. 4005.
13. C. D. Nenitescu, D. Răileanu, Chem. Ber., **91**, 1141 (1958).
14. a) D. Holland, J. Nayler, J. Chem. Soc., **280** (1953).
    b) Pat. brit., 720298 (1954) ; C. A., **50**, 1921 (1956).
15. R. Gaudry, R. Macivor, Can. J. Chem., **29**, 427 (1951).
16. R. Elderfield, B. Fischer, J. Lagowski, J. Org. Chem., **22**, 1376 (1957).

ÉTUDE SPECTRALE DANS L'INFRAROUGE DE L'ISOMÉRIE *CIS-TRANS*

I. DIOXALATES COMPLEXES DU CHROME *)

PAR

I. G. MURGULESCU
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

V. E. SAHINI
MEMBRE CORRESPONDANT DE l'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

et L. BOLFA

Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Bucarest

Les auteurs ont obtenu les spectres d'absorption dans l'infrarouge des isomères *cis* et *trans* des complexes $[Cr\ (C_2O_4)_2\ (H_2O)_2]K$ et $[Cr\ (C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]K'_2$ (tableau 2) et constaté que certaines bandes du spectre de l'isomère *cis* étaient scindées. Considérant que l'ion oxalique coordiné est plan et que les molécules d'eau coordinées sont dépourvues d'une rotation libre autour de la liaison coordinative, ils ont montré que dans le cas de l'ion $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ *cis* il y a quatre arrangements de coordination (I–IV) possibles, tous les modes de vibration étant actifs aussi bien dans l'infrarouge que dans le spectre de Raman. Dans le cas de l'isomère *trans*, il y a trois arrangements possibles (V–VII) qui ont : V) les fréquences fondamentales actives soit dans l'infrarouge soit dans le spectre de Raman, VI) la majorité des fréquences fondamentales actives dans l'infrarouge, et VII) toutes les fréquences fondamentales actives dans l'infrarouge. Les résultats obtenus peuvent être expliqués en admettant que l'isomère *trans* correspond au groupement de symétrie C_{2v} (cas VI).

L'étude de l'isomérie *cis-trans* des complexes hexacoordinés occupe une place importante dans la Chimie des combinaisons coordinatives. De nombreuses méthodes ont été utilisées pour différencier ces isomères [1].

*) Travail présenté le 27 février 1961 à la séance de communications de la Section de Sciences Chimiques de l'Académie de la R.P.R.

L'étude du spectre d'absorption dans l'infrarouge s'est révélée très efficace à ce point de vue.

Faust et Quagliano [2], étudiant les spectres dans l'infrarouge du $[Co(NH_2)_4(NO_2)_2]^+$, ont réussi à mettre en évidence la différenciation entre les deux isomères par suite du fait que dans le spectre de l'isomère *trans*, auquel ils ont attribué un centre de symétrie, il y a moins de bandes que dans celui de l'isomère *cis*.

L'examen attentif des spectres de ces isomères ne relève qu'une infime différence entre eux. Seulement quelques bandes apparaissent scindées dans le spectre de l'isomère *cis*. Ce résultat est inattendu parce que dans l'hypothèse que l'isomère *trans* a un centre de symétrie, les fréquences fondamentales ne peuvent apparaître que dans l'infrarouge et non pas dans le spectre de Raman ; il s'ensuit que le nombre des fréquences observées dans l'infrarouge est réduit par comparaison à celui de l'isomère *cis*. Pour celui-ci toutes les fréquences de vibration peuvent apparaître comme fondamentales tant dans l'infrarouge que dans le spectre de Raman. Mais les données expérimentales montrent que dans le domaine de notre travail (400—5 000 cm^{-1}) ces différences sont très réduites, consistant seulement dans le scindement de quelques bandes.

Six ans après, Morris et Busch [3] ont étudié le même problème dans le cas des isomères $[Co(en)_2(NO_2)_2^+$ et $Co(en)_2Cl_2]^+$. Ils ont établi, comme unique différence entre les spectres des isomères *cis* et *trans* un scindement des fréquences de déformation asymétrique du groupement NH_2 dans les spectres des isomères *cis*. Le reste des fréquences ont des valeurs voisines à celles des isomères *trans*.

Nous considérons que l'étude des spectres de vibration de certains complexes isomères *cis-trans* présente de l'intérêt, car on peut comparer les résultats expérimentaux à certaines indications théoriques obtenues par la théorie des groupements. Dans ce but, nous avons choisi les complexes dioxalochromiques bien étudiés du point de vue chimique et qui, comparés aux composés de cobalt mentionnés ci-dessus, possèdent l'avantage de former des ions complexes avec un nombre d'atomes coordinés relativement réduit, de sorte que le nombre des bandes est également réduit. Dans ce cas le traitement théorique peut être fait d'une manière plus aisée.

Dans le présent travail nous exposons les résultats concernant l'étude spectrale dans l'infrarouge de l'isomérie *cis-trans* du $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ K et de $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)] K_2$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les composés : $[Cr(C_2O_4)_3] K_3 . {}_3H_2O$, $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] K . {}_2H_2O$ *cis* et $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] K . {}_3H_2O$ *trans*, $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)] K_2 . {}_2H_2O$ *cis* et $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O) (OH)] K_2 . H_2O$ *trans*, ont été préparés par les méthodes indiquées par Werner [4] et analysés par des méthodes standard. Les résultats analytiques figurent dans le tableau 1.

Tableau 1

	Cr %	
	calculé	trouvé
$[Cr(C_2O_4)_3]K_3 \cdot {}_3H_2O$	10,67	10,90
$[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K \cdot {}_2H_2O$ *cis*	15,33	15,63
,, $_3H_2O$ *trans*	14,66	14,97
$[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]K_2 \cdot {}_2H_2O$ *cis*	13,78	14,06
,, H_2O *trans*	14,47	14,76

Les déterminations ont été effectuées avec un spectrophotomètre pour infrarouge U.R. 10 de Zeiss Jena, en utilisant le procédé de la suspension dans du nujol.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les bandes d'absorption observées sont consignées dans le tableau 2. L'attribution des différentes bandes a été effectuée en utilisant les données des travaux antérieurs [5]—[7] rapportées aux fréquences de vibration de l'ion oxalique libre et du diméthyloxalate.

Ainsi, la bande observée dans le spectre de chaque complexe, dans le domaine 415 cm^{-1}, est attribuée à la vibration de déformation symétrique du groupement O—C—O.

Les bandes suivantes, comprises dans l'intervalle 480—580 cm^{-1}, sont dues aux vibrations de déformation symétrique et non symétrique du groupement C—C—O.

La bande située dans le domaine 815 cm^{-1} est attribuée à la vibration non symétrique de déformation du groupement O—C—O.

La bande ayant la fréquence à 900 cm^{-1} correspond à la vibration symétrique de valence des atomes C—O.

Tableau 2

Maximums des bandes d'absorption, en cm^{-1}

1. $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$	412	485			544			804 820	902	1 262
2. $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ *cis*	414	480	495	554	573	655		818	907	1 262
3. *trans*	427	478	520		550	660		818	891	1 261
4. $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]K_2$ *cis*	414	480		525	545	575	672	812	905	1 263
5. *trans*	410	485			537	581	672	820	899	1 263
1.	1 630			1 710				3 430		
2.	1 661	1 692	1 712	1 753			3 485		3 610	
3.	1 662	1 694		1 715			3 366		3 447	
4.	1 645	1 690		1 710			3 320		3 470	
5.	1 680			1 710			3 420		3 490	

Les fréquences d'absorption observées à environ 1 260 cm^{-1} correspondent à la vibration d'extension du groupement O—C—O.

Les bandes observées dans l'intervalle 1 400—1 700 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence, symétrique et non symétrique, des liaisons C—O et se superposent à la fréquence de la vibration de déformation de l'eau.

Enfin, les bandes situées dans le domaine 3 100—3 500 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence de l'hydroxyle.

L'examen des spectres des deux isomères du $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ montre certaines différences : à la bande 1 715 cm^{-1} de l'isomère *trans* correspondent les bandes 1 712 cm^{-1} et 1 753 cm^{-1} de l'isomère *cis*, et à la bande 550 cm^{-1} (vibration de déformation du groupement O—C—O) les bandes 554 cm^{-1} et 573 cm^{-1}. La modification de la symétrie du complexe du trioxalate au diaquo-*cis* et diaquo-*trans*, explique les scindements constatés. Cette conclusion a été vérifiée par l'étude des spectres des isomères *cis* et *trans* du $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]K_2$, dont la symétrie est encore plus réduite. Dans ce cas on observe que la même bande de déformation du groupement C—C—O, qui ayant $\tilde{\nu} = 557$ cm^{-1} pour l'isomère *trans*, se dédouble en donnant les bandes 525 cm^{-1} et 545 cm^{-1} pour l'isomère *cis*, tandis que la bande située à 1 680 cm^{-1} se dédouble et forme les bandes 1 545 cm^{-1} et 1 690 cm^{-1}.

Les résultats obtenus au sujet des fréquences des vibrations de valence de l'eau et de l'hydroxyle présentent également de l'intérêt. Dans le spectre du $[Cr(C_2O_4)_3]K_3 \cdot 3H_2O$ l'unique bande observée peut être attribuée aux fréquences de l'eau de cristallisation. Cette bande, ayant le centre à $\tilde{\nu} = 3\,430$ cm^{-1}, est large et il est probable que les deux vibrations de valence des molécules d'eau donnent une bande commune.

Dans les spectres des isomères *trans* et *cis* du $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ on observe une large bande dans la même région que dans le cas du $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$, à laquelle se superposent deux bandes intenses et claires ayant les maxima à

$$\tilde{\nu} = 3\,485 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \tilde{\nu} = 3\,610 \text{ cm}^{-1} \text{ pour l'isomère } cis, \text{ et}$$

$$\tilde{\nu} = 3\,366 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \tilde{\nu} = 3\,447 \text{ cm}^{-1} \text{ pour l'isomère } trans.$$

On constate aussi la même chose dans le cas des deux isomères du $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]K_2$, les deux bandes intenses ayant les maxima à

$$\tilde{\nu} = 3\,320 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \tilde{\nu} = 3\,470 \text{ cm}^{-1} \text{ pour l'isomère } cis, \text{ et}$$

$$\tilde{\nu} = 3\,420 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \tilde{\nu} = 3\,490 \text{ cm}^{-1} \text{ pour l'isomère } trans.$$

La bande observée dans le cas du trioxalate peut être exclusivement attribuée aux vibrations de valence des molécules d'eau de cristallisation, tandis que les deux bandes que l'on observe en plus dans les spectres des isomères peuvent être attribuées aux vibrations du hydroxyle et des molécules d'eau coordinées.

PARTIE THÉORIQUE

On peut expliquer les résultats expérimentaux par la théorie des groupements, en utilisant quelques prémisses concernant les structures moléculaires des ions complexes étudiés. En concordance avec toutes les études antérieures [5], [6], [7], [8], nous considérons l'ion oxalique comme coordiné et plan. En ce qui concerne les molécules d'eau, nous admettons qu'elles ne possèdent pas une rotation libre autour de la liaison coordinative (qui s'établit sur la direction de l'axe C_2 de celles-là). Ceci est tout à fait acceptable étant donné que la liaison coordinative a un caractère partiellement double, de sorte que la libre rotation est empêchée.

Dans le cas du $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$*cis* quatre situations sont possibles par suite de l'arrangement de coordination :

I. les molécules d'eau se trouvent dans le même plan (groupement de symétrie C_2),

II. les molécules d'eau se trouvent dans des plans parallèles (groupement de symétrie C_2),

III. les molécules d'eau se trouvent dans des plans normaux (groupement de symétrie C_1),

IV. les molécules d'eau se trouvent dans des plans différemment orientés (groupement de symétrie C_1).

Dans les cas I et II la représentation qui a comme base les mouvements de vibration se réduit à ses composantes irréductibles de la manière :

$$\Gamma_{\text{vibr.}} = 26\ A + 25\ B.$$

Ainsi qu'il résulte du tableau 3, les deux modes de vibration sont actifs aussi bien dans l'infrarouge que dans le spectre de Raman.

Tableau 3

C_2	*A*	*B*
infrarouge	*a*	*a*
Raman	*a*	*a*

Il est évident que la même conclusion s'impose dans les cas III et IV pour lesquels

$$\Gamma_{\text{vibr.}} = 51\ A,$$

tous les modes de vibration étant actifs dans les deux spectres.

Dans le cas de l'isomère *trans* $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, il y a également trois situations possibles pour l'arrangement de coordination :

V. les molécules d'eau se trouvent dans le même plan (classe de symétrie D_{2h}),

VI. les molécules d'eau se trouvent dans des plans normaux (classe de symétrie C_{2v}),

VII. les molécules d'eau sont orientées de n'importe quelle autre manière (C_2).

Au cas V (classe de symétrie D_{2h}), qui a un centre de symétrie ($D_{2h} = D_2 \times i$), correspond l'observation, faite antérieurement, qu'une fréquence ne peut pas apparaître comme fondamentale dans l'infrarouge et dans le spectre de Raman. La représentation réductible qui se base sur les mouvements de vibration se résout dans les composantes irréductibles :

$$\Gamma_{\text{vibr.}} = 9A_{1g} + 4A_{1u} + 5B_{1g} + 8B_{1u} + 8B_{2g} + 5B_{2u} + 2B_{3g} + 10B_{3u} .$$

Il résulte du tableau 4 que seulement certaines fréquences non symétriques par rapport au centre de symétrie sont actives dans l'infrarouge,

Tableau 4

D_{2h}	A_{1g}	A_{1u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{3g}	B_{3u}
infrarouge	*i*	*i*	*i*	*a*	*i*	*a*	*i*	*a*
Raman	*a*	*i*	*a*	*i*	*a*	*i*	*a*	*i*

ce qui réduit considérablement leur nombre.

Le cas VI (classe de symétrie C_{2v}) correspond à la résolution en représentations irréductibles :

$$\Gamma_{\text{vibr.}} = 15\ A_1 + 10\ A_2 + 13\ B_1 + 13\ B_2.$$

Parmi celles-ci, conformément au tableau 5, toutes les vibrations sont actives dans l'infrarouge à l'exception de celles de classe A_2.

Tableau 5

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
infrarouge	*a*	*i*	*a*	*a*
Raman	*a*	*a*	*a*	*a*

Le cas VII (classe de symétrie C_2) est identique, au point de vue du calcul à l'aide de la théorie des groupements, aux cas I et II, et conduit par conséquent à la conclusion que toutes les fréquences peuvent apparaître comme fondamentales aussi bien dans l'infrarouge que dans le spectre de Raman.

Si l'on confronte les données théoriques, il s'ensuit — étant donné que dans tous les cas l'isomère *cis* a toutes les fréquences actives dans l'infra-

rouge — que la comparaison avec le spectre de l'isomère *trans* peut conduire aux trois situations suivantes :

1. Lorsque celui-ci a la symétrie D_{2h}, un petit nombre de fréquences (moins de la moitié des modes de vibration) sont actives dans l'infrarouge. Dans ce cas on peut observer des différences remarquables, entre les spectres des deux isomères, en ce qui concerne le nombre de bandes, le spectre de l'isomère *cis* étant beaucoup plus riche que celui de l'isomère *trans*.

2. Lorsque l'isomère *trans* appartient au groupement de symétrie C_{2v}, la majorité des fréquences sont actives dans l'infrarouge, tandis que celles qui appartiennent à une seule représentation irréductible ne le sont pas. Dans ce cas, on observe entre les spectres des deux isomères de petites différences en ce qui concerne le nombre de fréquences qui apparaissent dans l'infrarouge.

3. Lorsque l'isomère *trans* appartient au groupement de symétrie C_2, on observe le même nombre de fréquences dans les spectres des deux isomères.

Nos résultats expérimentaux, de même que ceux des auteurs mentionnés ci-dessus, autorisent la conclusion que l'isomère *trans* appartient au groupement de symétrie C_{2v} ; il n'a donc pas de centre de symétrie. Les différences entre les spectres des deux isomères ne consistent que dans le scindement de quelques bandes du spectre de l'isomère *cis*, fait confirmé par toutes les données expérimentales connues.

Ces conclusions sont fondées sur des considérations de symétrie de l'ion complexe libre.

Les résultats concernant le $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{2-}$ peuvent compléter d'une manière correspondante ces conclusions : l'isomère *trans* peut être représenté avec la symétrie C_{2v}, ce qui explique la correspondance des résultats avec ceux obtenus par le $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$.

CONCLUSIONS

L'étude spectrale dans l'infrarouge de l'isomérie *cis-trans* des dioxalates complexes de chrome a permis de vérifier le critérium d'identification de ceux-ci, à savoir que dans le spectre de l'isomère *cis* on observe le scindement de certaines bandes qui apparaissent simples dans le spectre de l'isomère *trans*.

Nous avons étudié les isomères *cis-trans* du $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$ et $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]K_2$, et nous avons constaté un scindement des mêmes bandes des groupements coordinatifs. En nous basant sur des arguments de symétrie et sur les résultats spectraux obtenus jusqu'à présent, nous avons établi que l'isomère *trans* correspond au groupement de symétrie C_{2v}.

Manuscrit reçu à la rédaction le 20 juin 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. F. BASOLO, Chem. Rev., **52**, 459 (1953).
2. J. P. FAUST, J. V. QUAGLIANO, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5346 (1954).
3. M. L. MORRIS, D. H. BUSCH, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1521 (1960).
4. A. WERNER, Ann., **406**, 261 (1914).
5. J. FUJITA , J. Phys. Chem., **61**, 1014 (1957).
6. M. JUDITH SCHMELTZ, T. MIYAZAWA, T. J. LAVE, J. V. QUAGLIANO , Spectrochim. Acta, **9**, 51 (1957).
7. I. G. MURGULESCU, V. E. SAHINI, Revue des Mines, **15**, 464 (1959) (VIIe Colloq. Spectr. Internationale).
8. F. DOUVILLÉ, C. DUVAL, J. LECOMTE, Bull. Soc. Chim. France, **9**, 548 (1942).

ÉTUDE SPECTRALE DANS L'INFRAROUGE DE L'ISOMÉRIE *CIS-TRANS*

III. DIOXALATO-DIAQUOMANGANATE DE POTASSIUM

PAR

TATIANA ONCESCU

et

V. E. SAHINI

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université de Bucarest

L'étude spectrale dans l'infrarouge des deux isomères du $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K.3H_2O$ a conduit au résultat suivant : le spectre de l'isomère vert contient davantage de bandes que celui de l'isomère jaune. Les bandes de l'isomère jaune $\tilde{\nu} = 1\,680$, 820 et 630 cm^{-1} apparaissent dédoublées dans le spectre de l'isomère vert, à savoir : $\tilde{\nu} = 1\,710$, 1 676 ; 812, 798 et 645, 620 cm^{-1}. Il en résulte que l'isomère jaune a la structure *trans* et le vert la structure *cis*. Les bandes dont on a constaté le scindement peuvent être mises en corrélation avec certains modes de vibration des ligands libres, à savoir la première avec $\tilde{\nu}_5$ (b_{1g}) et la seconde avec $\tilde{\nu}_{11}$ (b_{3u}) de l'ion oxalique libre.

L'isomérie *cis-trans* du $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K.3H_2O$ avait été mise en évidence, dès la préparation des deux isomères, par suite de leur couleur différente, l'un étant jaune et l'autre vert. Utilisant les arguments d'analogie fondés sur l'interprétation des spectres d'absorption électroniques, Cartledge et Ericks [1] ont supposé que c'est l'isomère *cis* qui est jaune et l'isomère *trans* vert.

Nous avons jugé que l'étude du spectre infrarouge des deux isomères du $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ $K.3H_2O$ avait de l'intérêt car elle était susceptible de préciser leur structure moléculaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le $[Mn(C_2O_4)_3]K_3.3H_2O$ ainsi que les deux isomères du $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K.3H_2O$ ont été préparés conformément aux indications de la bibliographie [2], les résultats des analyses ayant confirmé leur pureté. Les déterminations spectrales ont été effectuées avec un spectrophotomètre UR 10 de Zeiss Jena, en utilisant le procédé de la suspension dans du nujol.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

Tableau 1

Produit																
$[Mn(C_2O_4)_3]K_3$	485	528	558	588			798	813	850	900	940	980	1 270	1 630		1 680
$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K$:																
jaune	480		560			630		820	850	900	940	980		1 630		1 680
vert	477		546		620	645	798	812	850	900	940	980		1 630	1676	1 710

L'attribution des différentes bandes a été faite en rapportant aux fréquences correspondantes des modes de vibration de l'ion oxalique libre et du *cis*-diméthyloxalate [3], [4], [5]. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Les bandes situées à environ 480 cm^{-1} et 555 cm^{-1} sont dues aux vibrations symétrique et asymétrique de formation du groupement C—C—O, correspondant aux modes de vibration b_{2u} et b_{1g} de l'ion oxalique libre.

La bande située à environ 810 cm^{-1} et ayant la structure de doublet dans le trioxalate et dans l'isomère vert, est due à la vibration de déformation asymétrique du groupement O—C—O, correspondant au mode de vibration b_{3u} de l'ion oxalique libre. Dans le spectre de l'isomère jaune on n'a pu observer qu'une seule bande dans ce domaine.

La bande qui se trouve à 900 cm^{-1} correspond à la vibration symétrique de valence de la liaison C—C et au mode de vibration a_g de l'ion oxalique libre, tandis que celle constatée à 1 270 cm^{-1} correspond à la vibration symétrique de valence du groupement C—O, respectivement au mode de vibration b_{3u} de l'ion oxalique libre.

Les bandes observées dans l'intervalle 1 630—1 700 cm^{-1} sont dues aux vibrations asymétriques de valence du groupement C—O et correspondent aux modes de vibration b_{2u} et b_{1g} de l'ion oxalique libre.

Les résultats antérieurs, expérimentaux et théoriques [5]—[8], ont montré que la différence entre les spectres de deux isomères géométriques consiste en un scindement, dans le spectre de l'isomère *cis*, de quelques

bandes qui apparaissent non scindées dans le cas de l'isomère *trans*. L'examen de nos résultats expérimentaux nous a permis de conclure que le $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K.3H_2O$ jaune est l'isomère *trans*, tandis que le sel vert représente l'isomère *cis*.

L'analyse des bandes de vibration, effectuée par la méthode décrite dans un travail antérieur [6], nous a permis d'interpréter d'une manière plus détaillée les scindements observés seulement au complexe *cis*, en corrélant les vibrations des ions complexes avec celles des ligands libres. Ainsi, le scindement de la bande $\tilde{\nu} = 1\,680$ cm^{-1} s'explique en lui attribuant le mode de vibration, résulté de celui de la classe b_{1g} : $\tilde{\nu} = 1\,647$ cm^{-1}, de l'ion oxalique libre. Dans le complexe *trans*, qui correspond au groupement de symétrie C_{2v} (la justification du fait que l'on peut attribuer cette symétrie à l'isomère *trans* se trouve dans un travail antérieur [6]), en composant les deux vibrations b_{1g} :

$$b_{1g} + b_{1g} \rightarrow A_2 + B_2$$

on obtient une vibration de classe A_2 (inactive dans l'infrarouge) et une vibration B_2 (active dans l'infrarouge). Dans l'isomère *cis*, qui correspond au groupement de symétrie C_2, les deux vibrations résultantes sont actives dans l'infrarouge, d'où le scindement.

Si, pour interpréter les résultats, nous nous référons aussi aux vibrations *cis* du diméthyloxalate, nous constatons que cette bande aussi ne peut être mise en corrélation qu'avec la vibration de valence du groupement CO,

$$\tilde{\nu}(b_1) = 1\,776 \text{ cm}^{-1},$$

qui, en se composant, conduit à

$$b_1 + b_1 = A_2 + B_2,$$

donc une situation similaire.

En ce qui concerne l'autre scindement, observé pour la bande $\tilde{\nu} = 820$ cm^{-1}, on peut l'expliquer grâce au fait que la vibration respective du complexe est en corrélation avec la vibration déformante $\tilde{\nu} = 772$ cm^{-1} de l'ion oxalique libre, de classe b_{3u}.

Dans le complexe *trans*, en se composant, les deux vibrations de classe b_{3u} conduisent à une vibration active, et à une autre, inactive dans l'infrarouge

$$b_{3u} + b_{3u} \rightarrow A_2 + B_2.$$

De cette manière le scindement s'explique comme dans le cas antérieur.

Nos données expérimentales comportent encore un cas de scindement, celui de la bande $\tilde{\nu} = 630$ cm^{-1}.

CONCLUSIONS

Notre étude spectrale, dans l'infrarouge, de l'isomérie *cis-trans* du $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K.3H_2O$ a prouvé que la forme jaune a la structure *trans*, et la verte la structure *cis*. Ce résultat est fondé sur l'argument que le spectre dans l'infrarouge de la forme verte a quelques bandes dédoublées par rapport au spectre de la forme jaune. L'analyse des vibrations des ligands dans la sphère de coordination montre que les bandes pour lesquelles on observe un scindement sont tout à fait compatibles avec l'explication donnée dans un travail antérieur à ce résultat.

Manuscrit reçu à la rédaction le 28 juin 1961

BIBLIOGRAPHIE

1. G. H. CARTLEDGE, W. P. ERICKS, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 2065 (1936).
2. — J. Amer. Chem. Soc., **58**, 2061 (1936).
3. J. FUJITA, K. NAKAMOTO, M. KOBAYASHI, J. Chem. Phys., **61**, 1014 (1957).
4. M. J. SMELTZ, T. MIYAZAWA, S. MIZUSHIMA, T. J. LAVE, I. V. QUAGLIANO, Spectrochim. Acta, **9**, 51 (1957).
5. I. G. MURGULESCU, V.E. SAHINI, L. BOLFA, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **9**, *4*, 585 (1961).
6. V. E. SAHINI, Z. SIMON, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **9**, *4*, 573 (1961).
7. J. P. FAUST, J. V. QUAGLIANO, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5346 (1954).
8. M. L. MORRIS, D. M. BUSCH, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1521 (1960).

INVESTIGATIONS IN THE CYCLOBUTANE SERIES (VIII)

ADDUCTS OF BENZOCYCLOBUTADIENE WITH CYCLIC DIENES

BY

MARGARETA AVRAM, G. D. MATEESCU, DOINA DINU, I. G. DINULESCU
and
C. D. NENITZESCU
MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

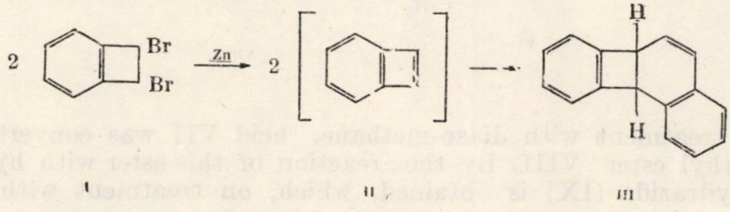
Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R.
BUCHAREST

The existence of benzocyclobutadiene in solution was evidenced by scavenging with some reactive dienes, with cyclopentadiene and furan rings: spiroheptadiene, dimethyl-fulvene, diphenyl-benzofuran. The adducts were characterized by combination with phenylazide.

1,6-Diphenylbenzo [b] biphenylene was prepared and its UV spectrum was recorded.

An analysis of infrared spectra of the adducts is presented, confirming the proposed structures.

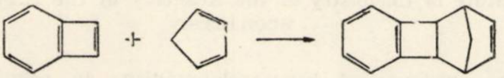
As M. P. Cava and D. R. Napier have shown [1] on treating 1,2-dibromo-benzocyclobutene (I) with zinc in alcoholic solution, instead of the expected benzocyclobutadiene (II), a hydrocarbon (III) with double molecular weight is obtained. The above authors admitted that this compound is formed by a dimerization from the unstable benzocyclobutadiene, intermediately formed.



I II III

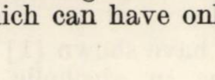
However, the isolation of compound III, whose structure was exactly proved by the above authors, cannot be considered as a proof for the intermediate apparition of benzocyclobutadiene (II), because the dibromide I could also react with metals by a Wurtz-type condensation, followed by a multi-stage reaction leading to a dimer of type III. The apparition of benzocyclobutadiene (II) as an unstable intermediate in the above reaction can be really proved only if the presence of this intermediate is evidenced by other reactions. We therefore made investigations for trapping benzocyclobutadiene with dienes or dienophiles by Diels-Alder reactions.

For this purpose we first attempted to trap benzocyclobutadiene with butadiene, furan and cyclopentadiene [2]. During these attempts it was observed that zinc is not the best suited metal for the elimination of bromine from the dibromide I; therefore we used lithium amalgam which had given good results in similar eliminations of halogen [3], [4]. These attempts showed that butadiene is not reactive enough for trapping benzocyclobutadiene (only the dimer III is obtained) while furan is too reactive, because it leads to amorphous condensation products with large molecular weight, obtained from the condensation of several furan molecules with benzocyclobutadiene. The most suitable reagent for trapping benzocyclobutadiene proved to be cyclopentadiene (IV).

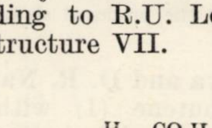


II IV V

Compound V, isolated with good yield in this reaction, was identified by means of phenylazide which leads to an adduct (VI) previously described [2]. From V we also obtained by oxidation with sodium periodate-potassium permanganate according to R.U. Lemieux [5] a dicarboxylic acid which can have only structure VII.



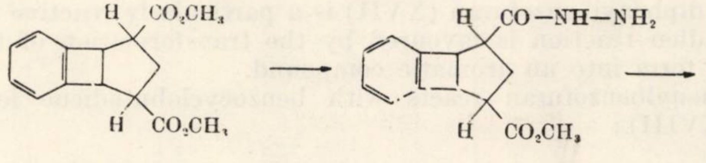
VI



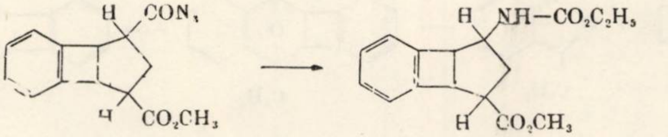
VII

On treatment with diazo-methane, acid VII was converted into the dimethyl ester VIII. By the reaction of this ester with hydrazine, a monohydrazide (IX) is obtained, which, on treatment with sodium

nitrite, was converted into an azide. Curtius degradation of this azide yielded the monourethane X:

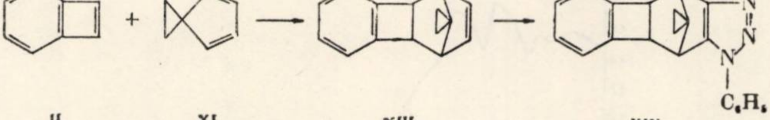


VIII IX



Spiro-[2,4]-heptadiene-3,5 (XI) and dimethylfulvene (XII) were similarly used for trapping benzocyclobutadiene.

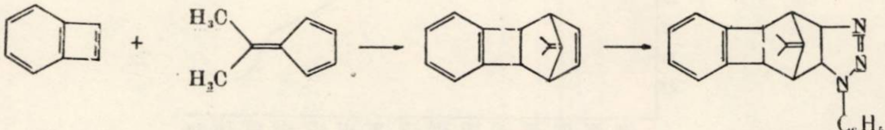
By stirring an ethereal solution of 1,2-dibromobenzocyclobutene with lithium amalgam in the presence of a small excess of spiroheptadiene [6] the liquid adduct XIII with b.p. 115—117°C/1 mm was obtained in 41% yield.



II XI XIII XIV

The adduct thus formed reacts with phenylazide leading to the triazole XIV.

Dimethylfulvene (XII) reacts similarly leading to the adduct XV 53% yield.



II XII XV XVI

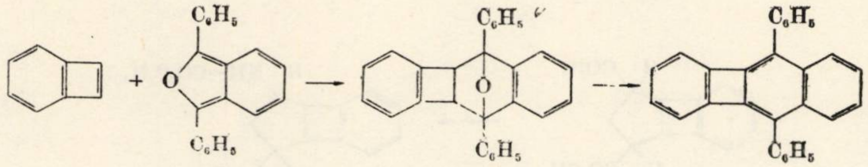
By treating the adduct XV with phenylazide, the triazole XVI is obtained.

From the furan series 2,5-diphenyl-furan and 2,5-diphenyl-3,4-benzofuran (XVII) were studied.

2,5-Diphenylfuran reacts too sluggishly with benzocyclobutadiene; from the reaction mixture the initial diphenylfuran and the dimer of benzocyclobutadiene with m.p. 74°C (Cava Dimer [1]) were isolated.

The diphenylbenzofuran (XVII) is a particularly reactive diene [7] since the dien reaction is favoured by the transformation of the *ortho*-quinonoid form into an aromatic compound.

Diphenylbenzofuran reacts with benzocyclobutadiene leading to adduct (XVIII):



II XVII XVIII XIX

The *endoxo* bridge of this adduct (XVIII) is very easily eliminated by heating in the presence of acids when 1,6-diphenylbenzo[b]biphenylene (XIX) is obtained. Diphenylbenzobiphenylene was identified by means of the UV spectrum, which is similar to that of biphenyl [8].

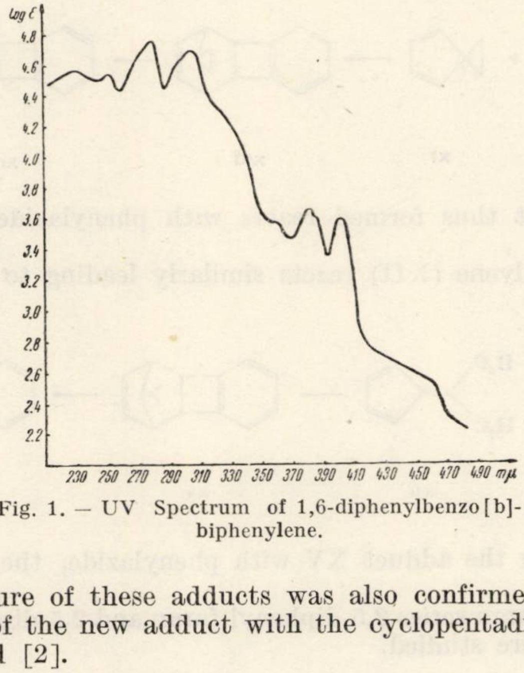


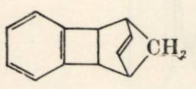
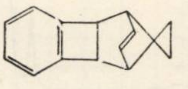
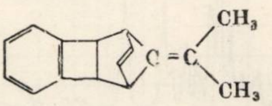
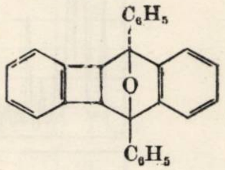
Fig. 1. — UV Spectrum of 1,6-diphenylbenzo[b]-biphenylene.

The structure of these adducts was also confirmed by comparing the IR spectra of the new adduct with the cyclopentadiene adduct previously described [2].

For confirming the structure proposed above, the most useful informations were given by the C—H valence vibrations in the range 2 800–3 100 cm^{-1} (table 1).

Table 1

Characteristic bands in the range 2 800–3 100 cm^{-1} of the benzocyclobutadiene adducts with cyclopentadiene, spiroheptadiene, dimethylfulvene and diphenylbenzofuran

			
cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
3 060 s	3 060 s	3 060 s	3 060 s
3 030 m	3 030 m		3 030 s
3 010 m	3 010 m	3 015 m	3 005 w
	2 990 s	2 990 s	
2 962 vs	2 958 vs	2 960 s	2 958 m
2 930 s	2 938 s	2 937 vs	
2 860 m		2 855 s	

vs = very strong; s = strong; m = medium; w = weak.

In the spectrum of benzocyclobutadiene adduct with cyclopentadiene (V) all possible νC—H vibration types in the molecule can be identified. The symmetrical and antisymmetrical CH_2 stretching vibrations appear at 2 858 and 2 928 cm^{-1}. The νC—H stretching vibration appears at 2 964 cm^{-1}, shifted towards higher frequencies than in the case of the tricyclic dimer of benzocyclobutadiene [9]. The bands characteristic to the aromatic nucleus appear in normal positions. The olefinic νC—H stretching vibration from the strained cyclopentenic ring cannot be distinguished because of the superposition of the aromatic bands.

In the spectrum of the benzocyclobutadiene adduct with spiroheptadiene (XIII) the intense band at 2 960 cm^{-1} can be attributed to the tertiary νC—H vibration. On both sides of this band, two further bands of medium intensity appear at 2 947 and 2 989 cm^{-1}. Although a precise attribution of the respective bands is not possible, one can notice the marked shift towards lower frequencies of bands due to the vibration of the cyclopropanic CH_2 groups of the adduct. This observation is corroborated comparing the spectrum of adduct XIII with the spectrum of spiroheptadiene.

In the spectrum of the phenylazide adduct (XIV) the general aspect of the aromatic bands is normal. In exchange the bands under 3 000 cm^{-1} present a structural change: the reverse tendency towards higher frequencies of the cyclopropanic CH_2 group vibration is due to the absence of the double bond in the saturated fivemembered ring. This is an intermediary situation between the case of spiroheptadiene and of the spiroheptadiene adduct with benzocyclobutadiene.

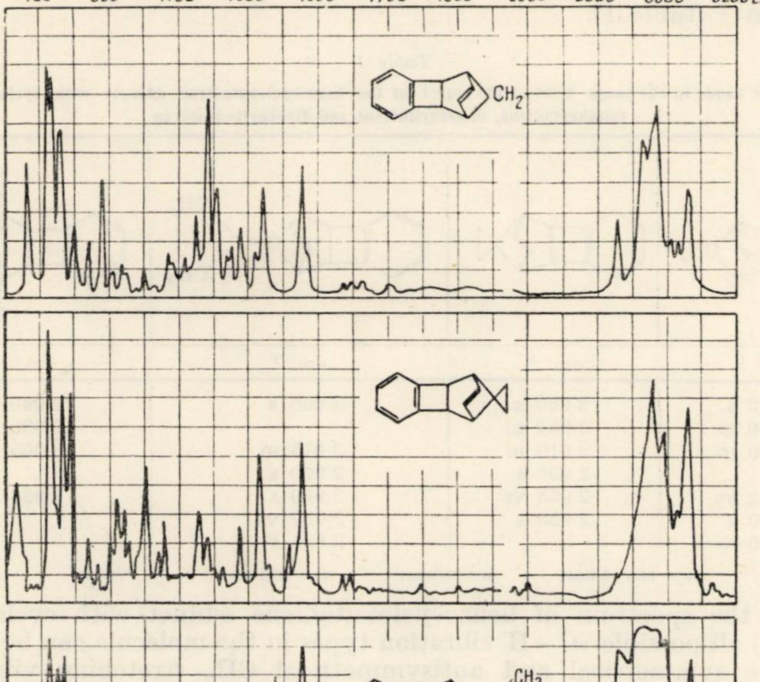


Fig. 2. — IR spectra of the benzocyclobutadiene adducts with cyclopentadiene, spiroheptadiene, dimethylfulvene and diphenylbenzofuran.

In the benzocyclobutadiene adduct with dimethylfulvene (XV) the bands corresponding to the symmetrical and antisymmetrical CH_3 vibrations appear at 2 855, respectively 2 930 cm^{-1} in the same position as in dimethylfulvene. The band at 2 960 cm^{-1} can be attributed, as in previous cases, to the tertiary νC—H vibration. The spectral aspect between 3 000 and 3 100 cm^{-1} does not differ from that of the other adducts.

In the spectrum of the adducts with spiroheptadiene and dimethylfulvene one can notice a band of medium intensity at 2 990 cm^{-1} which does not appear in the other adducts studied.

In the spectrum of the benzocyclobutadiene adduct with diphenylbenzofuran (XVIII) an increase of the intensity of the combination band at 3 030 cm^{-1} can be observed. The intensity of the tertiary νC—H band is lower in comparison with that of the other adducts. In the condensation product with phenylazide (XIV) the increased intensity of the band can be attributed to the presence of the four C—H bonds in the molecule.

The aromatic ring vibration at 1 500 and 1 600 cm^{-1} is much diminished in the linearly condensed systems while in the systems with monosubstituted benzenic ring the individualization of the aromatic nucleus leads to the apparition of clear-cut bands with increased relative intensity. This is due to the fact that the local symmetry (C_{2v}) of the monosubstituted benzenic ring is maintained allowing the apparition of these characteristic bands without any change.

In the range of deformation vibrations the intense band which appears constantly in the spectra of all adducts between 1 440—1 455 cm^{-1} can be attributed to the deformation vibration of the C—H group. There are few data in the literature referring to the behaviour of this vibration mode in the IR spectrum. Our observations on a greater number of compounds containing aromatic rings do not exclude the possibility of the apparition in this range of bands due to these rings. This confirms the possibility of attributing the respective vibration to class A_1 or B_1 as in the case of the tricyclic dimer of benzocyclobutadiene [9]. In the adduct with diphenylbenzofuran the C—O stretching vibration of the ethereal bridge appears at 1 020 cm^{-1}. At 1 000 cm^{-1} the νC—C vibration band attributed to cycloalkanes can be found again.

The characteristic bands from the 700—800 cm^{-1} range confirms the benzocyclobutanic structure by comparison with the spectrum of the tricyclic dimer [9].

In the spectrum of the adduct with diphenylbenzofuran a supplementary intense band at 698 cm^{-1} appears. It corresponds to the out-of-plane deformation vibration of type B_2 of the monosubstituted benzene ring.

The splitting of the bands at 730 and 760 cm^{-1} in the spectra of the adducts V, XIII, XV is undoubtedly due to the interference of C—H out-of-plane deformation vibrations due to the hydrogen atoms of the cyclopentenic ring.

In the 1 000—1 300 cm^{-1} range it is difficult to make exact assignments, as already shown. However, considering the general aspect of the IR spectra in this range one can obtain qualitative informations related

to the partial molecular symmetries. Thus one can remark the small number of bands in the spectrum of the adduct with diphenylbenzofuran (XVIII) in comparison with the other adducts. An approximate appreciation of the fundamental vibrations considering the relative intensities is very instructive : in the tricyclic dimer of benzocyclobutadiene [9] in this range only three bands appear ; in the adduct with diphenylbenzofuran (XVIII) four bands ; in that with dimethylfulvene (XV) eight bands ; in that with spiroheptadiene (XIII) seven ; and in that with cyclopentadiene (V) six bands of higher relative intensity relatively to the other bands observed.

EXPERIMENTAL PART *)

6,7-Benzobicyclo-[3,2,0]-6-hepten-2,4-dicarboxilic acid (VII)

Adduct V, 1.8 g (10.7 mmole), 0.47 g (2.95 mmole) potassium permanganate, 3.4 g (16.2 mmole) sodium periodate, 2.9 g (20.6 mmole) potassium carbonate and 750 ml water are stirred at room temperature for 18 hours. After filtration of the manganese dioxide, the solution is concentrated in vacuum and is acidulated with 10% sulphuric acid. Acid VII is isolated by extraction with ether, yielding 0.8 g acid VII with m.p. 232°C (from water) (yield 50%).

$C_{13}H_{12}O_4$ (232.2) calc. C 67.21 H 5.21 ;
found C 67.48 H 5.13.

Dimethyl-ester VIII is obtained by treating the acid VII with diazomethane ; m.p. 90°C (from methanol).

$C_{15}H_{16}O_4$ (260.3) calc. C 69.21 H 6.20 ;
found C 68.78 H 6.09.

Monohydrazide IX is obtained in 90% yield by boiling ester VIII with the theoretical amount of hydrazine hydrate ; m.p. 223°C (from methanol).

$C_{14}H_{16}N_2O_3$ (260.3) calc. N 10.77 ; found N 11.58.

Urethane X. Hydrazide IX, 0.4 g (1.54 mmole) in 4 ml HCl N and 10 ml ether is treated with a solution of 0.106 g sodium nitrite in 0.3 ml water.The ethereal solution is separated and, after drying over magnesium sulphate, is introduced into 7 ml anhydrous ethanol. The ether is very slowly distilled off, then the temperature is raised to 60°C. After evaporating the alcohol in vacuum a viscous liquid is obtained, which crystallizes slowly leading to urethane X with m.p. 119°C (from 50% ethanol).

$C_{16}H_{19}NO_4$ (289.3) calc. N 4.84 ; found 4.82.

*) Elementary analyses were effected by E. Şliam and V. Săndulescu.

Benzocyclobutadiene-spiro[2,4]heptadiene-3,5 Adduct (XIII)

In a 100 ml glass-stoppered bottle 2.0 g (22 mmole) spiroheptadiene, 3.7 g (14 mmole) dibromobenzocyclobutene, 30 g lithium amalgam (0.5%) and 50 ml anhidrous ether are stirred during 4 hours. The mixture is filtered and the ethereal solution is washed three times with 10 ml water each; it is dried over magnesium sulphate. The ether is distilled off with a 40 cm column central-core at normal pressure; the residue is distilled in vacuum. One obtains 1.1 g adduct XIII, colourless liquid b.p. 115—117°C/1 mm. Yield 41%.

$C_{15}H_{14}$ (194.3)	calc.	C 92.74 H 7.26;
	found	C 93.28 H 6.99.

Adduct with phenylazide XIV. Adduct XIII (0.2 g) is treated with 0.3 g phenylazide; after standing for several hours at room temperature, crystals begin to appear. After drying on porous plate and recrystallization from methanol they have m.p. 63°C.

$C_{21}H_{19}N_3$ (313.4)	calc.	C 80.48 H 6.11 N 13.41;
	found	C 80.83 H 6.26 N 13.57.

Benzocyclobutadiene-Dimethylfulvene Adduct (XV)

Dibromobenzocyclobutene 2.6 g (10 mmole), 2.5 g (23 mmole) dimethylfulvene, 60 g lithium amalgam (0.5%) and 60 ml anhydrous ether are stirred in a glass-stoppered bottle during four hours. After working up as above, 1.1 g adduct XV are obtained as a yellowish liquid, b.p. 130°C/5 mm. Yield 53%. The product explodes on heating, therefore the analysis is not exact.

$C_{16}H_{16}$ (208.3)	calc.	C 92.26 H 7.74;
	found	C 89.81 H 8.27.

Adduct with phenylazide (*XVI*) m.p. 208°C (from ethanol)

$C_{22}H_{21}N_3$ (327.4)	calc.	C 80.70 H 6.46 N 12.84;
	found	C 80.40 H 6.73 N 12.74.

Benzocyclobutadiene-Diphenylbenzofuran Adduct (XVIII)

Dibromobenzocyclobutene 1.0 g (3.8 mmole), 1.1 g (4 mmole) diphenylbenzofuran, 25 g lithium amalgam (0.5%) and 10 ml anhydrous ether are stirred in a glass-stoppered bottle during four hours. The ethereal solution is filtered, washed with water and after drying, the ether is evaporated leading to yellow crystals with m.p. 65—70°C. These crystals are dissolved in benzene and the benzenic solution is chromatographed on aluminium oxide. After the evaporation of benzene, 0.8 g crystals are obtained which, after recrystallization from acetone-methanol, have m.p. 194°C. Yield 57%.

$C_{28}H_{20}O$ (372.4)	calc.	C 90.30 H 5.41;
	found	C 90.74 H 5.54.

1,6-Diphenylbenzo[b]biphenylene (XIX)

Adduct XVIII 0.135 g, 5 ml acetic anhydride and a drop of concentrated hydrochloric acid are boiled during several minutes. After dissolution the mixture becomes yellow and then as golden-yellowish crystals precipitate with m.p. 215°C.

$C_{28}H_{18}$ (354.4) calc. C 94.90 H 5.12 ;
found C 94.97 H 5.17.

Infrared Spectra

The infrared spectra were determined with an UR 10 doublebeam Zeiss apparatus in the range 667 – 5 000 cm^{-1} (15 – 2 μ) using sodium chloride and lithium fluoride prisms in order to assure a high spectral resolution. The spectrum of liquid compounds was determined in film. The spectrum of solid compound was determined in solution, using as solvent carbon disulphide in the range 667 – 1 315 cm^{-1} and carbon tetrachloride in the range 1 315 – 5 000 cm^{-1}.

Received April 15th 1961

REFERENCES

1. M. P. Cava, D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc., **78**, 500 (1956) ; **79**, 1701 (1957).
2. C. D. Nenitzescu, M. Avram, D. Dinu, Chem. Ber., **90**, 2541 (1957) ; M. P. Cava, M. J. Mitchell, J. Amer. chem. Soc., **81**, 5409 (1959).
3. G. Wittig, L. Pohmer, Chem. Ber., **89**, 1334 (1956).
4. R. Criegee, G. Louis, Chem. Ber., **90**, 417 (1957).
5. R. U. Lemieux, E. von Rudloff, Can. Journ. Chem., **33**, 1701 (1955).
6. Р. Я. Левина, Т. Я. Танцырева, Доклады Акад. Наук, СССР, **89**, 697 (1953) ; K. Alder, H. I. Ache, F. H. Flock, Chem. Ber., **93**, 1888 (1960).
7. G. Wittig, W. Stilz, E. Knauss, Angew. Chem., **70**, 166 (1958) ; G. Wittig, H. Hörle, E. Knauss, K. Niethammer, Chem. Ber., **93**, 951 (1960).
8. W. Baker, M. P. V. Boarland, J. F. W. McOmie, J. chem. Soc., **1954**, 1476 ; E. P. Carr, L. W. Pickett, D. Voris, J. Amer. chem. Soc., **63**, 3231 (1941).
9. Gh. D. Mateescu, M. Avram, D. Dinu, C. D. Nenitescu, Studii şi cercet. chimie, Acad. R. P. R., **9**, 427 (1961).

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ГЕЛИФИКАЦИИ АССОЦИАЦИОННЫХ КОЛЛОИДОВ

I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

АКАДЕМИК Е. АНДЖЕЛЕСКУ и О. ХЕРЕР

Центр химических исследований Академии РНР
БУХАРЕСТ

На основании турбидиметрических, кондуктометрических, калориметрических и дилатометрических экспериментальных результатов характеризуются три этапа, наблюдаемых при гелификации стеарата натрия 0,1 М, с термодинамической точки зрения. Уточняется равновесное состояние, род превращения состояния и коллоидный характер, соответствующий каждому этапу.

Проблема фазовых превращений при гелификации ассоциационных коллоидов была связана с теориями, выдвинутыми для объяснения этого явления. Кроме первых теорий, основанных на крайне упрощенных схемах, как например теория инверсии фаз, предложенная Фишером [1], или теория упорядочения, предложенная Оствальдом [2] для объяснения образования лиогелей и коагелей, представляющих скорее исторический интерес, родственные между собой теории Тиссена [3] и Дервишиана [4] объясняют образование лиогеля как рост парафиновой решетки, а коагеля — как результат роста ионной решетки мицелей. Однако, из этих двух теорий не следует ясно характер фазовых превращений, соответствующих обоим типам гелификации.

Банержи и Гош [5] связали явление гистерезиса при гелификации мыльных гидро- и органозолей с процессом кристаллизации с коллоидной степенью дисперсии, на основании теорий Веймарна [6] и Брадфорда [7].

Учитывая гелификацию стеарата натрия 0,1 М (экспериментально изученную и нами), Юрженко и Сторож [8] также отмечают кристаллический характер процесса при помощи определенного экзотермического эффекта (30 ккал/моль), присоединясь к теории Ребиндера [9] об образовании гелей в результате кристаллизации и агрегации.

Теория Ефремова [10] очень сходна с теорией, сформулированной Оствальдом [2], а более сложная теория, предложенная Папковым [11] на основании термодинамических соображений, определяет гелификацию как процесс неполного разделения фаз.

Как следует из краткого изложения этих теорий, а также из других неприведенных здесь теорий, мало отличающихся от первых, процесс гелификации соответствует, вообще, в случае образования коагелей, неполному разделению фаз и взаимодействию посредством лиосфер [2], [10] или предпочтительному росту лиофобной решетки мицелий [3], [4], в случае образования лиогеля, считающегося метастабильным состоянием переохлаждения, без определения фазового характера превращения.

1. *Этапы превращения золь-гель.* В ряде работ [12], [13] мы показали, что метод ступенчатых линейных кривых охлаждения и нагревания, главным образом, при наблюдении изменения передачи, дает возможность обнаружить последовательные этапы, характеризуемые типичными изменениями некоторых турбидиметрических величин. Кроме кажущейся мутности τ_a и кажущегося экспонента длины волны n_a, оказалось полезным и произведение этих двух величин, называемое „критерием $n_a \cdot \tau_a$" на основании простых теоретических соображений [14]. Кажущаяся мутность зависит кроме формы и величины, в особенности от характера оптических флюктуаций, а именно от оптического контраста между последними и остальной средой. Кажущийся экспонент длины волны n_a изменяется, главным образом, при значительном изменении степени дисперсности, соответственно, величины оптических флюктуаций.

Эти соображения относятся в основном к системам, в которых концентрация коллоидно-диспергированной фракции не изменяется значительным образом с температурой, как в случае ассоциационных коллоидов, у которых молекулярно диспергированная фракция остается практически постоянной над критической мицелярной концентрацией (КМК) [15], [16].

Турбидиметрические данные [12], [13] показали, что три этапа, которые могут быть обнаружены при охлаждении гидрозоля стеарата натрия 0,1 М ниже 54,5°С, соответствуют:

I — выделению суспензии с малой степенью дисперсности;

II — образованию собственно коагеля как растущих зон;

III — возникновению и росту сферолитических непрозрачностей, соответствующих перекристаллизации.

Кондуктометрические данные также показали [17], что только второй этап — образование коагеля — связан со значительным изменением переноса электричества в системе.

Кривые охлаждения выявили экзотермический эффект при этапе образования коагеля [18] и выраженный минимум фактора охлаждения E [19] ньютоновского соотношения охлаждения [20], изображающий тангенс угла наклона логарифма избытка температуры охлажденного тела средой постоянной температуры, в зависимости от продолжительности охлаждения. Этот фактор охлаждения E прямо пропорционален теплопроводности и обратно пропорционален удельной теплоте охлажденного тела. Термический эффект очень медленного процесса перекристаллизации не мог быть обнаружен при помощи примененной аппаратуры, так как фактор охлаждения E в геле практически не зависит от температуры и примерно на 30—40% меньше, чем у золей температуры выше 54,5°С.

Наконец, дилатометрия этой системы указала для первого этапа изменение с выраженным максимумом коэффициента термического расширения α [19], совершенно антибатным минимуму фактора охлаждения E при 52,5°С. Во втором этапе гелификации наблюдается весьма значительное удельное изотермическое сжатие $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ или соответственно молярное сжатие, отнесенное к стеарату натрия в 12 мл/моль [21].

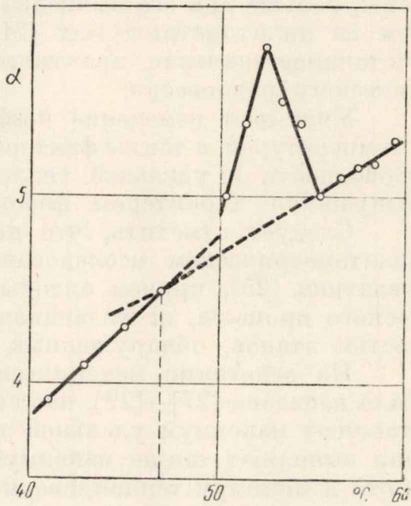


Рис. 1. — Коэффициент теплового расширения в зависимости от температуры в области превращения золь-гель системы стеарит натрия/вода 0,1 М.

Изображая коэффициент расширения в зависимости от температуры для прозрачного золя выше температуры 54,5°С, а также для вполне образованного коагеля, и экстраполируя обе прямые к центральной области температур, получают картину, (рис. 1), сходную с картиной, данной Тиссеном и Эрлихом [22] для 10%-ного пальмитата натрия. Экстраполированная область заходит за область возникновения первого этапа, для которого α обнаруживает указанный максимум. Таким образом, очевидно, что экстраполированием не удается выявить характер фазового превращения процесса гелификации, проявляющийся резким скачком коэффициента расширения.

Последний этап — перекристаллизация — проявляется и в ходе дилатометрических кривых, в их последнем участке, в зависимости от продолжительности, главным образом, при более высоких температурах термостатирования.

Полученные нами данные, экспериментальные выводы которых были приведены выше, дают возможность привести термодинамическую характеристику процессов, определяющих три описанных этапа.

2. *Термодинамическая характеристика этапов.* В последовательности их возникновения, этапы, наблюдаемые при превращении золь-гель 0,1 М стеарата натрия, имеющие более общий характер ввиду того, что эта система типична для целого класса электролитических ассоциационных коллоидов, могут быть охарактеризованы следующим образом.

I. Первый этап соответствует состоянию *метастабильного* равновесия, с более коротким временем релаксации, чем у других возможных состояний. Время установления метастабильного равновесия, соответствующее относительному минимуму свободной энергии системы, больше при его вычислении из турбидиметрических данных [23], чем из дилатометрических [21], приобретающих спустя 5—10 мин. постоянное значение, практически одновременно с установлением термического равновесия.

Учитывая изменение коэффициента термического расширения α с температурой, а также фактора охлаждения E — соответственно теплопроводности и удельной теплоты — следует, что этот этап обладает кажущимся характером фазового превращения второго рода [24].

Следует отметить, что подобное поведение наблюдалось и при дилатометрическом исследовании гелификации некоторых растворов желатина [25], причем авторы предполагают протекание хемокритического процесса, не устанавливая какой-либо связи с последовательностью этапов, обнаруженных другим путем у той же системы [26].

На основании механически-статистических соображений Гиббса было доказано [27]—[29], что системы с сильными флюктуациями представляют максимум удельной теплоты в зависимости от температуры. Они выявляют также максимум коэффициента расширения и сжимаемости и минимум теплопроводности [28]. Таким образом, можно объяснить и минимум экспонента длины волны при равновесии в зависимости от температуры, при которой термостатируется система [23]. Смещение минимума в сторону температур ниже 52,5° обусловлено, по-видимому, эффектом многократного рассеяния света [30] при очень сильном возрастании кажущейся мутности между 54 и 52°С, маскирующей минимум и смещающей его в сторону более низких температур.

Для установления коллоидного характера превращения следует учитывать и тот факт, что температурный градиент электропроводности [17] не изменяется при переходе путем охлаждения из прозрачного золя к золю, соответствующему первому этапу. Система ведет себя как и в случае превращения в лиогель [31].

Пластинчатое строение кинетических единиц золя стеарата натрия, охлажденного до температуры, близкой к гелификации, выявленное ультрамикроскопом [32], [33], не может обеспечить пространственное заполнение, необходимое для образования когерентной системы (как в случае олеата натрия равной концентрации, обладающего кинетическими единицами удлиненной формой [34]), при этом выделяются суспензии агрегатов, обладающих структурой лиогеля, то есть образуется суспензия микролиогеля [30]. В отличие от обычного лиогеля, где местные флюктуации концентрации практически те же, что и в прозрачном золе, из которого он происходит при охлаждении и,

следовательно, мутность не изменяется чувствительно [35], [36], а только за счет точек соединения, малых по размерам и обладающих кристаллической структурой и более выраженным оптическим контрастом, суспензия микролиогеля будет, естественно, обнаруживать очень большие флюктуации, то есть высокую мутность, по сравнению с которой вклад точек соединения незначителен.

Таким образом, первый этап может быть охарактеризован как *состояние метастабильного равновесия, соответствующее кажущемуся фазовому превращению второго рода в результате выделения микролиогеля.*

II. Второй этап также соответствует состоянию метастабильного равновесия, так как образованный коагель не соответствует минимальной свободной энергии, обладая характером неполного фазового превращения первого рода [11].

Лиофобный характер коагеля соответствует систематизации, предложенной в одной из предыдущих работ [37], так как ниже температуры Краффта возникает одностороннее растворение мыла в воде с пределом при критической мицелярной концентрации (КМК). Он также соответствует критерию систематизации [38], сформулированному на основании „фазовой" структуры кинетических и структурных единиц, возникающих под кривой T_c (кристаллическое мыло) фазовых диаграмм стеарата натрия с водой [39].

Экзотермический эффект [8], [18], [20], [40], отмеченное сжатие [21], а также изменение проводности [17], [41], сопровождающие выделение структурных единиц коагеля, обладающих кристаллическим характером, тождественным характеру безводного мыла [42], указывают на фазовое превращение первого рода.

Второй этап может быть охарактеризован как *состояние метастабильного равновесия, соответствующее фазовому превращению первого рода вследствие образования коагеля (кристаллического).*

III. Третий этап соответствует осуществлению устойчивого термодинамического равновесия, соответствующего абсолютному минимуму свободной энергии системы, в результате роста макроскопических кристаллических агрегатов [33], [43], которые мы тоже наблюдали [12], что является общим явлением для всего класса мыльных гелей [44]. В результате этого этапа происходит разрушение коллоидного характера системы, в связи с синерезисом последней.

Итак, из данных, обсужденных в настоящей работе, выделяется, в особенности, кажущийся характер фазового превращения второго рода, вероятно, благодаря выделению мезофазы [28], соответствующему первому этапу, наблюдаемому при гелификации гидрозоля 0,1 М стеарата натрия.

Соотношение различных исследованных свойств в связи с этим этапом указывает на аналогию с лиогелем с точки зрения агрегации, отличаясь от последнего конечной степенью агрегации, приводящей к образованию суспензии микролиогеля. Выраженные флюктуации концентрации, обусловленные этим состоянием, проявляются турби-

диметрически и влияют, главным образом, на теплопроводность и коэффициент термического расширения.

По-видимому, такой тип превращений носит общий характер, так как он связан с различными метастабильными состояниями, обусловливающими флюктуации. Предположенная аналогия [45] между процессом гелификации и процессом кристаллизации полимеров оказывается серьезно обоснованной, вследствие появления фазовых превращений второго рода и при эволюции кристаллизации полимеров [46].

Представлена в редакцию 10 августа 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Fischer, G. D. McLaughlin, M. O. Hooker, Kolloid. Beih., **15**, 1 (1921).
2. M. H. Fischer, M. O. Hooker, Kolloid. Beih., **40**, 241 (1934); Wo. Ostwald, Kolloid-Z., **46**, 248 (1928).
3. P. A. Thiessen, Fette u. Seifen, **43**, 149 (1936).
4. D. Dervichian, J. chim. phys., **30**, 468 (1933); Compt. rend., **217**, 299 (1943).
5. S. Banerji, S. Ghosh, Z. anorg. allg. Chem., **194**, 305 (1930).
6. P. P. Weimarn, *Grundzüge der Dispersoidchemie.* Steinkopf, Dresden, 1911, стр. 50.
7. S. C. Bradford, Biochem. J., **14**, 91 (1920).
8. А. И. Юрженко, Г. Ф. Сторож, Колл. ж., **22**, 376 (1960).
9. У. Б. Мокиевский, П. А. Ребиндер, ДАН СССР, **26**, 47 (1940).
10. И. Ф. Ефремов, Колл. ж., **18**, 276 (1956).
11. С. П. Папков, Колл. ж., **19**, 333 (1957).
12. E. Angelescu, O. Hörer, Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **8**, 387 (1960).
13. — Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **9**, 69 (1961).
14. O. Hörer, Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **11**, 85 (1962).
15. R. C. Murray, G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc., **31**, 183 (1935).
16. P. Debye, N. Y. Acad. Sci., **51**, 575 (1949); C. A., **43**, 7292 (1949).
17. E. Angelescu, O. Hörer, Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **10**, 147 (1962).
18. — Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **10** (1962).
19. O. Hörer, Kolloid-Z., **187**, 145 (1962).
20. E. L. Lederer, Kolloid-Z., **57**, 16 (1931).
21. E. Angelescu, O. Hörer, Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **10** (1962).
22. P. A. Thiessen, E. Ehrlich, Z. Physik. Chem., A **165**, 453 (1933).
23. E. Angelescu, O. Hörer, Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **10**, 49 (1962).
24. P. Ehrenfest, Proc. Kön. Acad. Amsterdam, **36**, 147 (1933).
25. Р. Э. Нейман, ДАН СССР, **82**, 419 (1952); Р. Э. Нейман, О. В. Нейман, *Труды третьей Всесоюзной конференции по коллоидной химии.* Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1956, стр. 458.
26. P. K. Katti, J. chem. Phys., **20**, 1980 (1952).
27. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, **21**, 1461 (1947).
28. В. К. Семенченко, Колл. ж., **24**, 323 (1962).
29. В. П. Скрипов, *Термодинамика и строение растворов.* Изд. Акад. Наук СССР, Москва, 1959, стр. 43.
30. O. Hörer, Disertaţie, Bucureşti, 1962.
31. J. W. McBain, M. E. Laing, J. chem. Soc. (London), **1920**, 1506; **1921**, 1669.
32. R. Zsigmondy, W. Bachmann, Kolloid-Z., **11**, 145 (1912).
33. E. Kratz, Z. dtsch. Öl- u. Fettind., **44**, 25—62 (1924).
34. P. A. Thiessen, Kolloid-Z., **46**, 350 (1928).
35. K. Krishnamurti, Nature, **124**, 690 (1929).
36. J. W. McBain, M. E. Laing, Nature, **125**, 125 (1929).
37. E. Angelescu, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **7**, 521 (1962).

38. O. Hörer, Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **11**, 95 (1963).
39. J. W. McBain, R. D. Vold, M. I. Frick, J. phys. Chem., **44**, 1013 (1940).
40. E. Angelescu, D. M. Popescu, Kolloid-Z., **51**, 342 (1930).
41. E. Angelescu, M. Radu, Studii cercetări chimie, Acad. R.P.R., **6**, 403 (1958).
42. P. A. Thiessen, R. Spychalski, Z. physik. Chem., **A 156**, 435 (1931).
43. K. Subbaramaiah, Proc. Ind. Acad. Sci., **10 A**, 289 (1939).
44. Г. В. Виноградов, Успехи химии, **20**, 533 (1951).
45. С. М. Липатов, ЖРХО, **59**, 471 (1927) [С. М. Липатов,, С. И. Меерсон, Колл. ж., **19**, 390 (1957)]; K. H. Meyer, A. van der Wyk, Helv. chim. Acta, **20**, 1313 (1937).
46. E. Jenckel, A. Münster, *Die Physik der Hochpolymeren* (H. A. Stuart), Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, **3**, 557, 566 (1955).

CONTRIBUTIONS TO THE SEPARATION OF YTTRIUM FROM LANTHANUM AND CERIUM

BY

P. SPACU

CORRESPONDING MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

ELENA ANTONESCU, MARIA MAVRODIN and SILVIA ȘERBAN

Institute of Chemistry of the Academy of the R.P.R.

BUCHAREST

The methods of preparation, the properties and the spectrophotometric study of certain yttrium, lanthanum and cerium compounds with organic acids are described. On the basis of these studies a method for the separation of yttrium from lanthanum and cerium under the form of chloromandelates in the presence of aminoacids was established. A gravimetric method for the determination of yttrium was also elaborated.

Together with the progress of investigations in the field of atomic energy, the study of rare earth elements — synthesis of new compounds, separations and applications of these elements — underwent a particular development.

As the rare earths enter the composition of fission products from nuclear reactors, the finding of effective and rapid methods of separation and of obtaining the elements in pure state and in large amounts, became an urgent necessity.

In this field the literature comprises a great number of papers, the most important of which are the papers of Beck [1], [2], Schwarzenbach [3], [4], [5], [6], [7], Marsh [8], [9], [10], [11], Ryabchikov and coworkers [12], [13] and Vickery [14], [15], [16], [17].

The present paper describes a new and efficient method of separation of the rare earth elements.

The first part of the paper describes the methods of synthesis and the properties of new yttrium, lanthanum and cerium compounds with

several organic acids, on the purpose of evidencing which compounds have different properties and are therefore able to be separated. In the second part, the separation methods of yttrium from lanthanum and cerium are given, using one of the newly synthesized compounds.

The organic acids used in this report for the synthesis of new yttrium, lanthanum and cerium compounds are the following:

— halogen derivatives of acetic acid (mono-, di-, and tri-chloroacetic acid and iodoacetic acid);

— derivatives of benzoic acid (*p*-aminobenzoic, *p*-acetylaminobenzoic, *o*-nitrobenzoic, *p*-aminosalicylic, phenylanthranilic and chloromandelic acids).

The compounds synthesized were analysed chemically and their spectra and solubility were studied.

A. COMPOUNDS WITH HALOGEN DERIVATIVES OF ACETIC ACID

From this series of compounds we synthesized lanthanum and yttrium mono-, di-, and trichloroacetates and yttrium, lanthanum and cerium iodoacetates (the chloroacetic compounds corresponding to cerium are known in literature [18]). Double compounds of haloacetates with guanidine were also synthesized.

The general method of obtaining the compounds with haloacetates consists in the dissolution of the rare earth hydroxides in the respective acids.

The solution obtained concentrates by vacuum evaporation upon P_2O_5 until it crystallizes. The double compounds with guanidine have been

Table 1

Yttrium, lanthanum and cerium compounds with derivatives of acetic acid

Formula	Analysis					
	Metal %		Nitrogen %		Carbon %	
	calc.	found	calc.	found	calc.	found
$Y(CH_2ClCOO)_3 1^1/_2 H_2O$ *	22.49	22.42	—	—	18.16	18.10
$La(CH_2ClCOO)_3 1^1/_2 H_2O$	31.10	31.21	—	—	16.13	16.50
$Y(CHCl_2COO)_3$	19.04	19.03	—	—	15.22	15.50
$La(CHCl_2COO)_3$	26.57	26.51	—	—	13.77	13.81
$Y(CCl_3COO)_3\ 3H_2O$	14.11	14.11	—	—	11.42	11.50
$La(CCl_3COO)_3\ 3H_2O$	20.44	20.50	—	—	10.58	10.50
$Y(CH_2ICOO)_3$	13.81	13.73	—	—	11.18	11.04
$La(CH_2ICOO)_3$	20.01	20.02	—	—	10.37	10.46
$Ce(CH_2ICOO)_3$	20.16	20.05	—	—	10.36	10.50
$Y(CH_2ClCOO)_3C(NH)(NH_2)_2CH_2ClCOOH$	17.01	17.27	8.03	8.25	20.67	20.52
$La(CH_2ClCOO)_3C(NH)(NH_2)_2CH_2ClCOOH$	24.24	24.26	7.33	7.29	18.87	18.56
$Ce(CH_2ClCOO)_3C(NH)(NH_2)_2CH_2ClCOOH$	24.41	24.21	7.31	7.52	18.83	18.64
$Y(CH_2ICOO)_3C(NH)(NH_2)_2CH_2ICOOH$	9.98	10.06	4.72	5.00	12.14	12.51
$La(CH_2ICOO)_3C(NH)(NH_2)_2CH_2ICOOH$	14.80	15.14	4.47	4.20	11.50	11.75
$Ce(CH_2ICOO)_3C(NH)(NH_2)_2CH_2ICOOH$	14.91	15.13	4.47	4.80	11.48	11.62

*) The water of crystallization was determined by heating at 150°C in the drying oven.

obtained by the trituration of haloacetates with a concentrated solution of guanidine haloacetates.

The analysis of the newly synthesized compounds was thus effected : for the determination of yttrium, lanthanum and cerium the organic substance was calcinated and weighed under the form of oxide. For the determination of nitrogen the Pregl method was used ; hydrogen and carbon were determined by microcombustion.

All compounds mentioned above are characterized by a very high solubility in water, excepting yttrium iodoacetate which is less soluble. In organic solvents such as alcohol, acetone, ether, dioxane or chloroform the solubility is smaller.

B. COMPOUNDS WITH DERIVATIVES OF BENZOIC ACID

Yttrium, lanthanum and cerium compounds with *o*-nitrobenzoic, *p*-aminobenzoic, *p*-acetylaminobenzoic, *p*-aminosalicylic, phenylanthranilic and chloromandelic acids were synthesized.

Excepting *o*-nitrobenzoic acid, all these acids form with yttrium, lanthanum and cerium compounds slightly soluble in water ; this property determines their precipitation directly from the solution. For the organic acids, which are difficultly soluble in water, we worked with the ammonium salt of the respective acid. *O*-nitrobenzoates were obtained by evaporating the solution in vacuum over phosphorus pentoxide. Generally the precipitation pH was $5 \div 6.5$.

Table 2

Yttrium, lanthanum and cerium compounds with derivatives of benzoic acid

Formula	Analysis							
	Metal %		Nitrogen %		Carbon %		Hydrogen %	
	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found
$Y(C_6H_4NO_2COO)_3$	15.15	15.12	7.12	6.90	—	—	—	—
$La(C_6H_4NO_2COO)_3$	21.80	21.73	6.59	6.40	—	—	—	—
$Ce(C_6H_4NO_2COO)_3$	21.94	21.99	6.54	6.45	—	—	—	—
$Y(H_2NC_6H_4COO)_3 \cdot 2H_2O$	16.67	16.76	7.88	7.79	47.29	47.17	4.16	4.62
$La(H_2NC_6H_4COO)_3$	25.38	25.30	7.67	7.51	46.04	45.55	3.29	3.29
$Ce(H_2NC_6H_4COO)_3$	25.54	25.27	7.66	7.54	45.98	45.34	3.30	3.90
$Y(COCH_3NHC_6H_4COO)_3 \cdot 2H_2O$	13.49	13.58	6.37	6.01	49.18	49.08	4.28	4.51
$La(COCH_3NHC_6H_4COO)_3 \cdot 2H_2O$	19.59	19.40	5.92	5.91	45.68	45.42	3.97	4.40
$Ce(COCH_3NHC_6H_4COO)_3 \cdot 2H_2O$	19.72	19.66	5.91	5.70	45.64	45.42	3.98	4.02
$Y(COOC_6H_4NHC_6H_5)_3$	12.27	12.16	5.10	4.80	64.54	64.24	4.13	4.61
$La(COOC_6H_4NHC_6H_5)_3$	17.92	18.02	5.41	5.31	60.57	61.16	3.87	4.01
$Ce(COOC_6H_4NHC_6H_5)_3$	18.05	18.22	5.41	5.65	60.28	59.98	3.86	4.70
$Y(C_6H_3NH_2(OH)COO)_3$	16.32	16.33	7.70	7.51	46.27	45.91	3.15	4.14
$La(C_6H_3NH_2(OH)COO)_3$	23.34	23.40	7.05	6.89	42.34	42.60	3.02	2.89
$Ce(C_6H_3NH_2(OH)COO)_3$	23.49	23.25	7.04	6.72	42.28	42.37	3.04	3.51
$Y(C_6H_4ClCH(OH)COO)_3$	13.65	13.63	—	—	44.77	44.50	2.79	3.20
$La(C_6H_4ClCH(OH)COO)_3$	20.06	20.08	—	—	41.41	41.30	2.58	3.14
$Ce(C_6H_4ClCH(OH)COO)_3$	20.10	20.09	—	—	41.35	41.47	2.59	3.49

From the study of the solubility in water and in organic solvents, no distinct differences among the yttrium, lanthanum and cerium compounds with the same acid were found, excepting the compounds with the chloromandelic acid.

The yttrium chloromandelate is practically insoluble in water, while lanthanum and cerium chloromandelates present in dilute solutions a higher solubility.

For the quantitative determination of the solubility of yttrium, lanthanum and cerium chloromandelates, we proceeded as follows: the chloromandelate samples (0.2–0.3 g in 500 ml bidistilled water) were stirred at room temperature (22°C) for 12 hours. After filtration, 50 ml samples were taken from the solution in which the rare earth was determined under the form of oxalate. The determined molar solubilities are the following:

yttrium chloromandelate:	8.36×10^{-6}
lanthanum chloromandelate:	6.14×10^{-4}
cerium chloromandelate:	5.66×10^{-4}

This very distinct difference of solubility shows the possibility of a separation through chloromandelates.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY

Absorption spectra of the synthesized compounds were determined with a Jena VSU 1 spectrophotometer. The wavelengths at which we made the determinations were in the range 220–316 mμ. For a better comparison of the results obtained, we also studied spectrophotometrically the acids with which the syntheses were made.

The spectrophotometric study of yttrium, lanthanum and cerium compounds, with the halogen derivatives of acetic acid led to the following conclusions:

The shape of the absorption curves is similar to that of the respective acids. The cerium compounds present also the maxima characteristic to the cerium cation, situated around λ_{max} 240 mμ and $\lambda_{max} = 225$ mμ.

The most intense absorption is observed for yttrium compounds. By comparing the absorption curves of mono-, di-, and trichloroacetates one observes for the same element an increase of the absorption intensity in the series of monochloroacetates to trichloroacetates. The double compounds with guanidine present a greater absorption intensity than the simple compounds.

From the spectrophotometric data for yttrium, lanthanum and cerium compounds with benzoic acid derivatives, the following conclusions can be drawn:

The absorption spectra of yttrium, lanthanum and cerium *o*-nitrobenzoates, *p*-aminobenzoates, *p*-aminosalicilates, *p*-acetylaminobenzoates and chloromandelates present the characteristics of the acids, and have

more intense absorptions in the case of salts. The yttrium and lanthanum compounds present maxima at wavelengths characteristic to the corresponding acid. On the absorption curves of cerium compounds there appear, besides the maxima of the acids, one or two maxima characteristic to the cerium ion (at λ_{max} 238 mμ and λ_{max} 255 mμ).

The determinations made at a lower pH present a decrease of the absorption intensity and a flattening of maxima.

In figures 1—37 the results of spectrophotometric determinations are given.

SEPARATION OF YTTRIUM FROM LANTHANUM AND CERIUM

As shown in the first part of the paper, the very distinct solubility difference of yttrium chloromandelates in comparison with the lanthanum and cerium chloromandelates suggested the possibility of separating these three elements.

The attempts of separation only on the basis of the solubility difference did not lead to quantitative separations, but only to enrichments. By following the quantitative separation of yttrium from the other two elements, we attempted, by adding a complexing agent, to favour the complete passing of lanthanum and cerium in solution under the form of complexes and the remaining as precipitate only of the yttrium chloromandelate. For this purpose a series of aminoacids were used as complexing agents. Very good results were obtained by using phenylalanine, glycine and tryptophan.

SEPARATION OF YTTRIUM FROM LANTHANUM AND CERIUM ON THE BASIS OF THE SOLUBILITY DIFFERENCE BETWEEN THEIR CHLOROMANDELATES

The separation procedure based only on the solubility difference of chloromandelates was practically applied thus : the mixture of yttrium, lanthanum and cerium salts is precipitated in a concentrated solution with chloromandelic acid (pH = 5.5). After precipitation the mixture is diluted to a volume of 600 ml. A decrease in the volume of the precipitate is observed, as a result of the solution of lanthanum and cerium chloromandelates. After separating by filtration the yttrium chloromandelate, the quantitative control of the separation was made by calcinating to oxide the separated precipitate.

Sample I.

Composition of the starting mixture :

0.003101 g Y_2O_3
0.011916 g CeO_2
0.015088 g La_2O_3

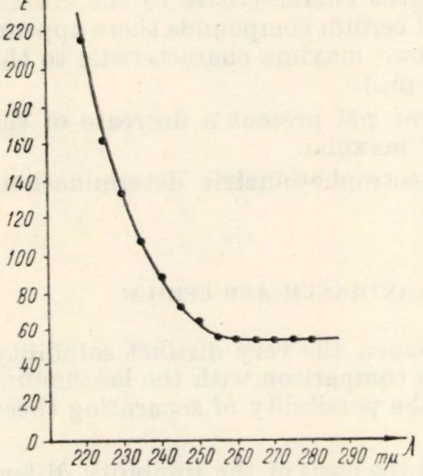


Fig. 1. — Lanthanum acetate.

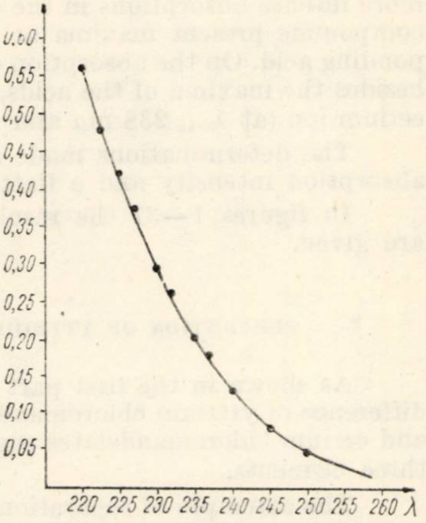


Fig. 2. — Monochloroacetic acid.

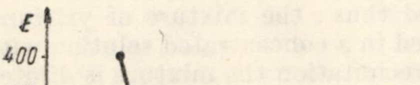


Fig. 3. — Yttrium monochloroacetate.

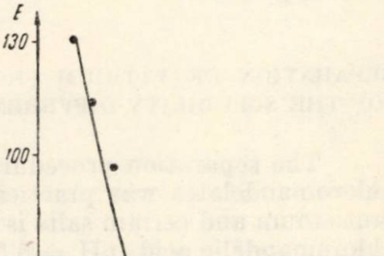


Fig. 4. — Lanthanum monochloroacetate.

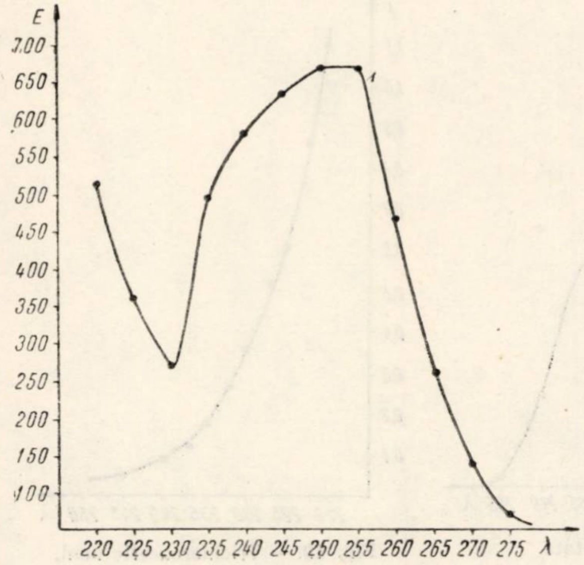


Fig. 5. — Cerium monochloroacetate.

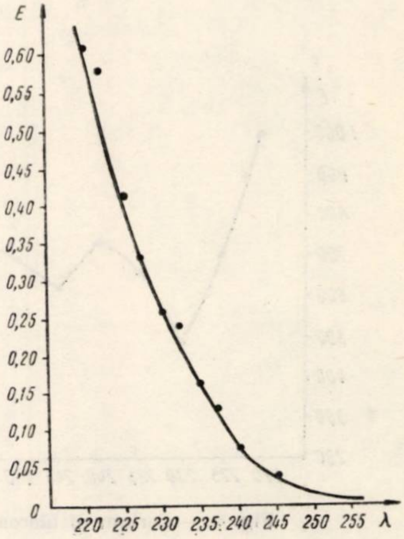


Fig. 6. — Dichloroacetic acid.

Fig. 7. — Yttrium dichloroacetate.

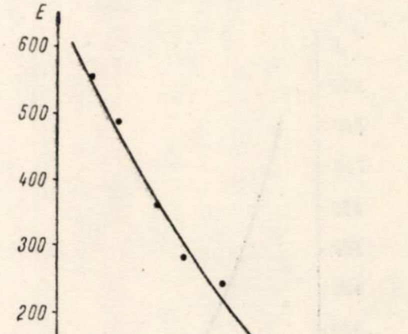


Fig. 8. — Lanthanum dichloroacetate.

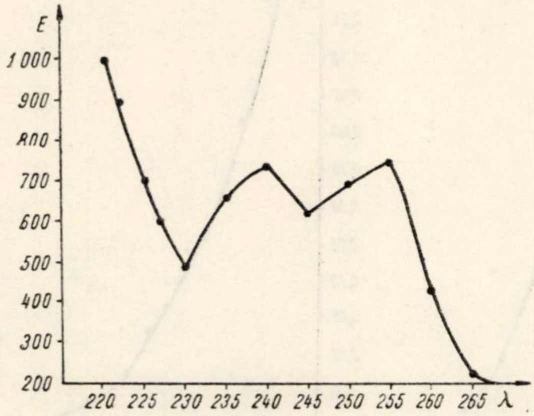


Fig. 9. — Cerium dichloroacetate.

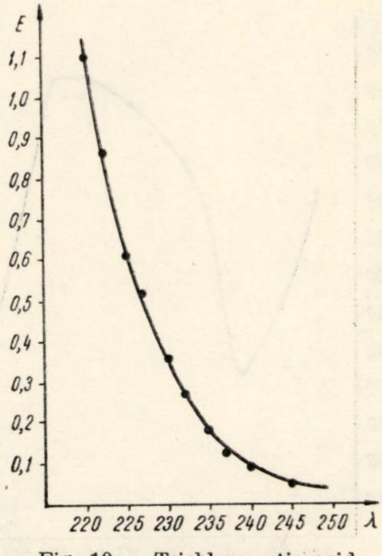


Fig. 10. — Trichloroacetic acid.

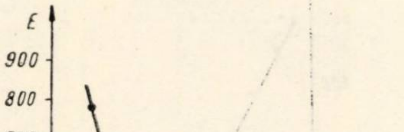


Fig. 11. — Yttrium trichloroacetate.

Fig. 12. — Lanthanum trichloroacetate.

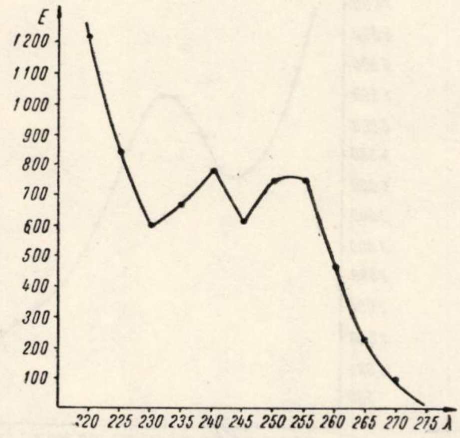


Fig. 13. — Cerium trichloroacetate.

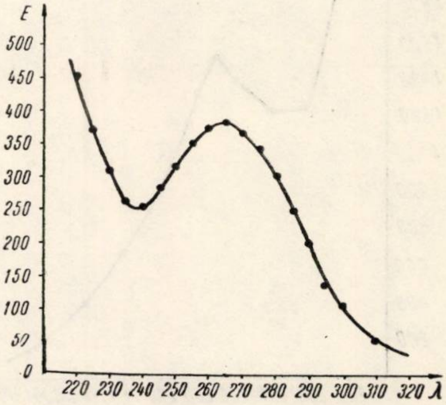


Fig. 14. — Iodoacetic acid.

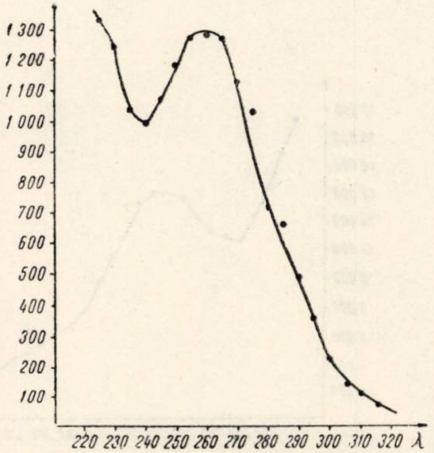


Fig. 15. — Yttrium iodoacetate.

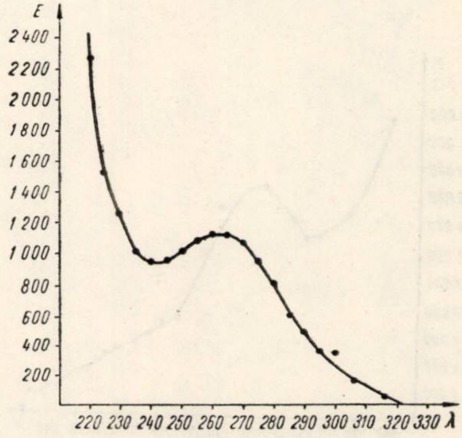


Fig. 16. — Lanthanum iodoacetate.

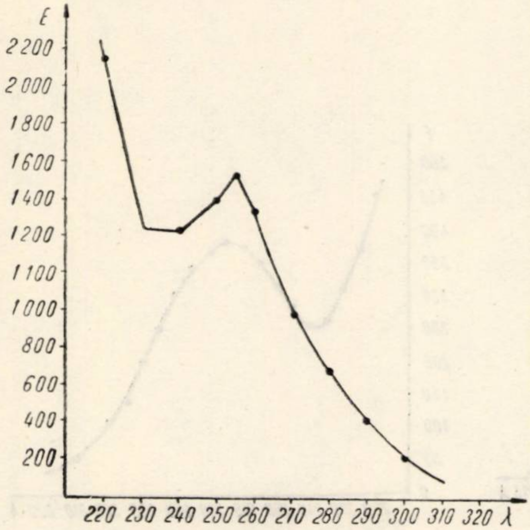


Fig. 17. — Cerium iodoacetate.

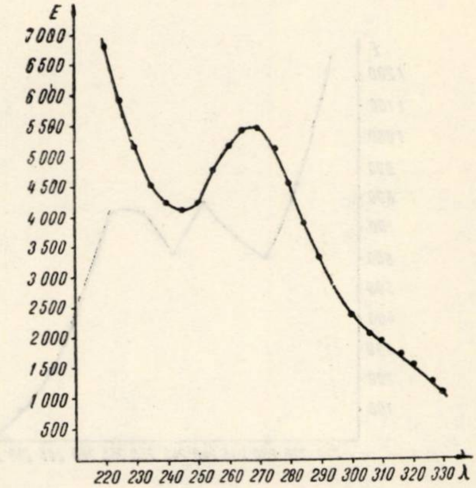


Fig. 1?. — O-nitrobenzoic acid.

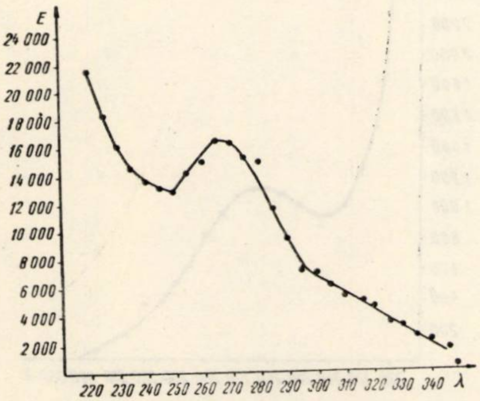


Fig. 19. — Yttrium o-nitrobenzoat.

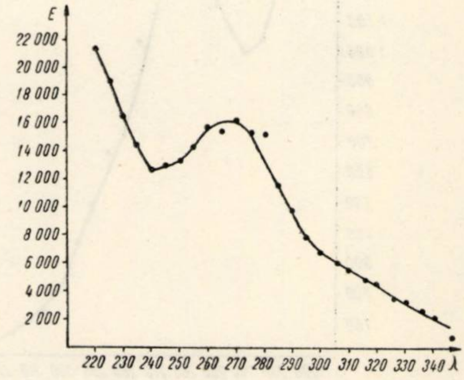


Fig. 20. — Lanthanum o-nitrobenzoat.

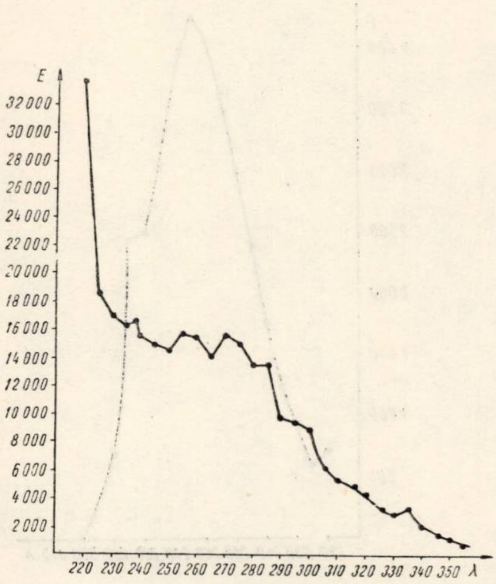


Fig. 21. — Cerium o-nitrobenzoat.

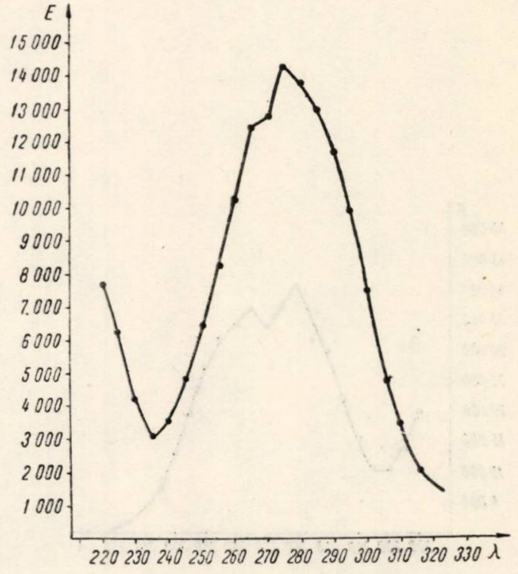


Fig. 22. — p-aminobenzoic acid.

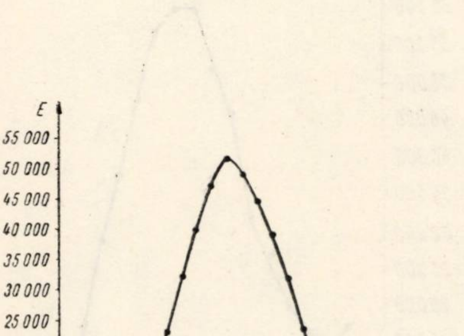


Fig. 23. — Yttrium p-aminobenzoat.

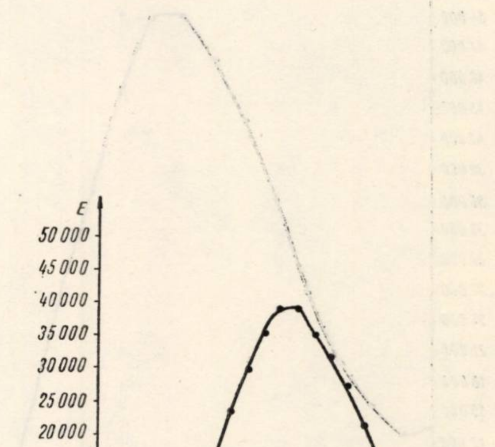


Fig. 24. — Lanthanum p-aminobenzoat.

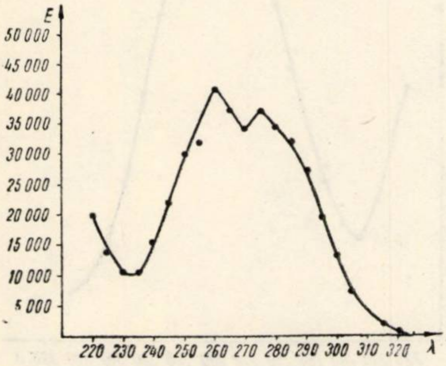


Fig. 25. — Cerium p-aminobenzoat.

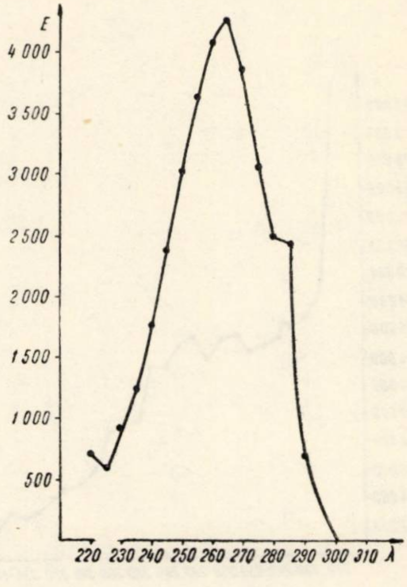


Fig. 26. — p-acetylaminobenzoic acid.

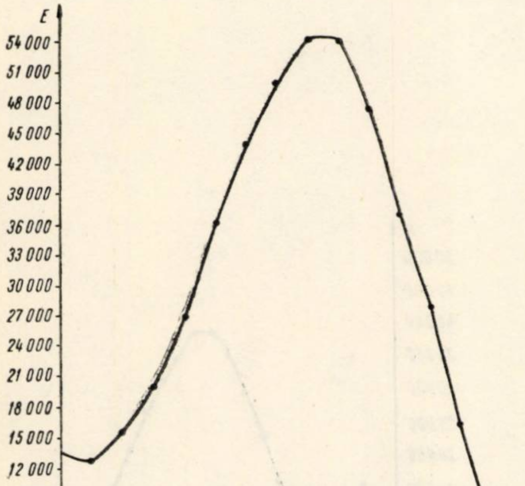


Fig. 27.—Yttrium p-acetylaminobenzoat.

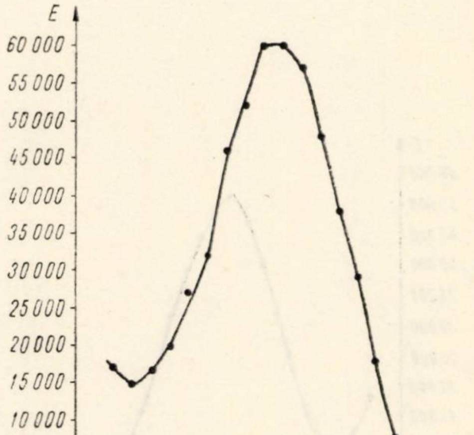


Fig. 28. — Lanthanum p-acetylaminobenzoat.

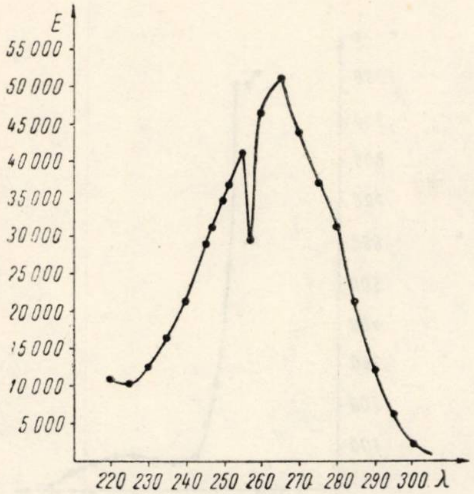


Fig. 29. — Cerium p-acetylaminobenzoat.

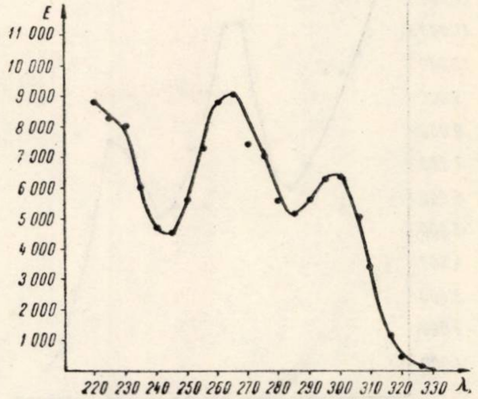


Fig. 30. — p-aminosalycilic acid.

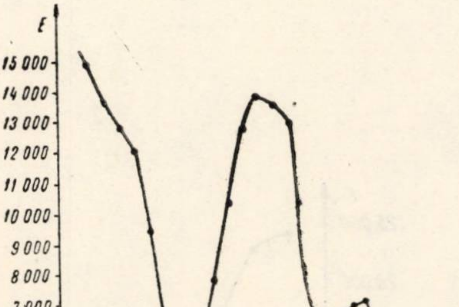


Fig. 31. — Yttrium p-aminosalycilate.

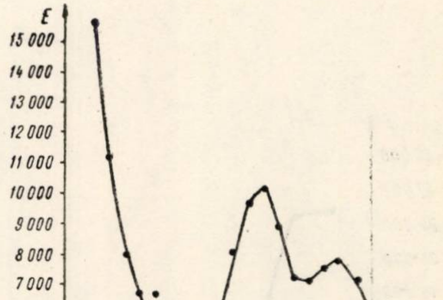


Fig. 32. — Lanthanum p-aminosalycilate.

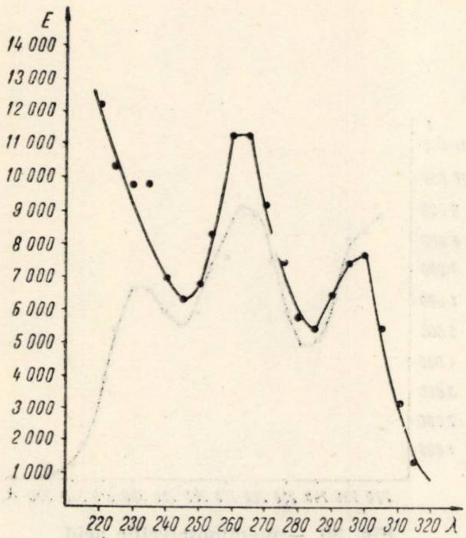


Fig. 33. — Cerium p-aminosalycilate.

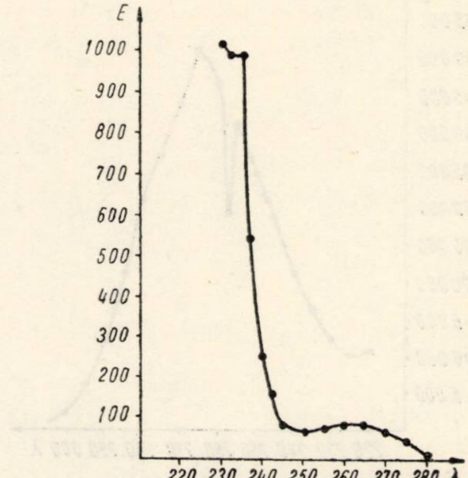


Fig. 34. — Chloromandelic acid.

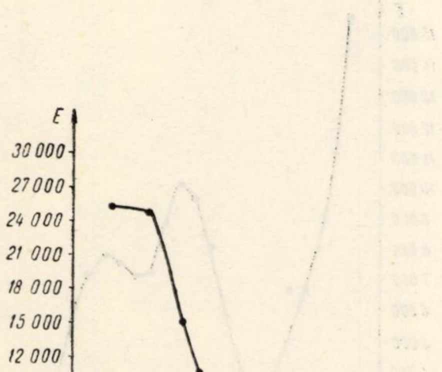


Fig. 35. — Yttrium chloromandelate.

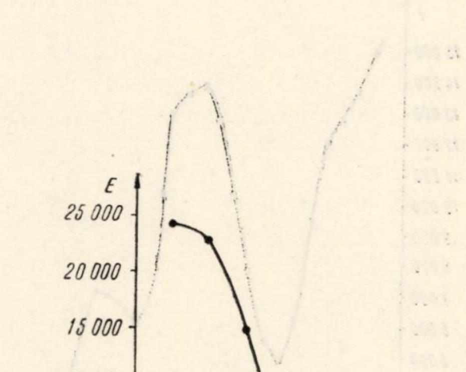


Fig. 36. — Lanthanum chloromandelate.

By calcination after separation, we found :

0.008140 g oxide of rare earth.

Sample II.

For the same initial mixture, after separation we found :

0.008240 g oxide of rare earth.

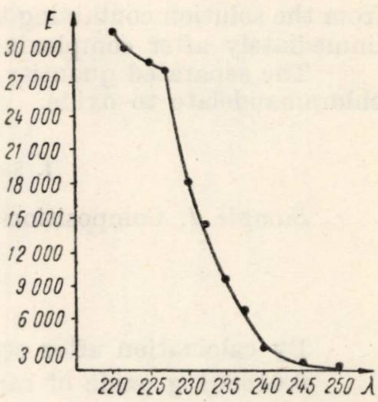


Fig. 37. — Cerium chloromandelate.

The qualitative analysis effected on the oxide obtained by calcination indicates besides the presence of yttrium appreciable amounts of lanthanum and cerium. Therefore in the separation of yttrium from lanthanum and cerium on the sole basis of the solubility difference of chloromandelates, only an enrichment is obtained. This could be explained by the fact that yttrium chloromandelate which is a gelatinous precipitate, adsorbs a part of the cerium and lanthanum precipitate.

SEPARATION OF YTTRIUM FROM LANTHANUM AND CERIUM ON THE BASIS OF THE SOLUBILITY DIFFERENCE OF CHLOROMANDELATES WITH ADDITION OF COMPLEXING AGENT

In order to favour the complete solubilization of lanthanum and cerium chloromandelates the following aminoacids were used : glycine, phenylalanine, tryptophan, glutamic acid, asparaginic acid, asparagine, β-alanine and cystine.

The use of glutamic acid as a complexing agent leads to a practically quantitative separation only after several successive enrichments.

The attempts made by using as complexing agents asparaginic acid, asparagine, β-alanine and cystine proved uneffective. Asparaginic acid determines also the solubilization of a part of the yttrium chloromandelate ; asparagine, β-alanine and cystine favour only the partial solubilization of lanthanum and cerium chloromandelates.

The general principle on which the separation method is used is the following :

yttrium, lanthanum and cerium are precipitated in concentrated solution under the form of chloromandelates ; by treating the yttrium, lanthanum and cerium chloromandelates with a hot concentrated solution of excess aminoacid under continuous stirring, they pass into solution under the form of complexes with the aminoacid ; the yttrium chloromandelate, which is very difficultly soluble, remains undissolved.

For a good separation one must work in the presence of excess aminoacid ; the complexing must be made immediately after precipitation ; the precipitate of yttrium chloromandelate must be separated

from the solution containing the soluble lanthanum and cerium, complexes immediately after complexing.

The separated quantity of yttrium is determined by calcinating the chloromandelate to oxide.

I. Separation with asparagine

Sample 1. Composition of initial mixture:

0.002736 g Y_2O_3
0.011562 g La_2O_3
0.014361 g CeO_2

By calcination after separation we found:
0.016601 g oxide of rare earth ($+0.013865$ g $La_2O_3 + CeO_2$).

Sample 2. Composition of initial mixture:

0.002852 g Y_2O_3
0.010265 g La_2O_3
0.013412 g CeO_2

By calcination, after separation, we found:
0.018032 g oxide of rare earth ($+ 0.015180$ g $La_2O_3 + CeO_2$)

II. Separation with β-alanine

Sample 1. Composition of initial mixture:

0.003101 g Y_2O_3
0.015088 g La_2O_3
0.011916 g CeO_3

By calcination, after separation, we found:
0.00850 g oxide of rare earth ($+0.004949$ g $La_2O_3 + CeO_2$).

Sample 2. Composition of initial mixture:

0.002372 g Y_2O_3
0.011625 g La_2O_3
0.014201 g CeO_2

By calcination, after separation, we found:
0.006283 g oxide of rare earth ($+0.003911$ g $La_3O_3 + CeO_2$).

III. Separation with asparaginic acid

Sample 1. Composition of initial mixture:

0.002736 g Y_2O_3
0.011562 g La_2O_3
0.014361 g CeO_2

By calcination, after separation, we found:
0.001410 g Y_2O_3.

Sample 2. Composition of initial mixture:

0.002852 g Y_2O_3
0.010265 g La_2O_3
0.013412 g CeO_2

By calcination, after separation, we found:
0.001572 g Y_2O_3.

Table 3

IV. Separation with glutamic acid

No.	Composition of initial mixture			Separation I		Separation II		Separation III	
	Y_2O_3 %	La_2O_3 %	CeO_2 %	Purity Y_2O_3 %	Separ. %	Purity Y_2O_3 %	Separ. %	Purity Y_2O_3 %	Separ. %
1	23.80	40.74	35.46	90.35	96.48	95.58	98.37	97.91	99.14
2	15.16	44.72	40.12	92.05	98.21	95.55	98.92	98.26	99.44
3	12.56	46.56	40.88	90.59	98.28	95.78	99.13	97.72	99.43
4	20.39	33.62	45.99	90.87	97.22	95.31	98.81	98.19	99.32
5	15.29	50.09	34.62	93.92	98.68	97.12	99.32	98.99	99.66

In order to obtain yttrium of approximately 99% purity three fractionations suffice.

From the above data, it is obvious that a stronger complexing agent (for instance asparaginic acid) cannot be used in a quantitative separation in the presence of chloromandelic acid. This can be explained by the fact that although yttrium chloromandelate presents the lowest solubility from its series, it passes partially in the solution because yttrium forms more stable complexes than lanthanum and cerium under the action of a stronger complexing agent.

Similarly, when using two weak complexing agents such as asparagine, β-alanine or cystine no good separation can be obtained, but only an enrichment, because these aminoacids do not favour the total solubilization of lanthanum and cerium chloromandelates. The soluble complexes which are formed are very unstable and in a short time decompose with the reprecipitation of the respective chloromandelates.

Very good results were obtained using as complexing agents glycine, phenylalanine and tryptophan.

In tables 4–6 the quantitative determinations effected are given:

Table 4

V. Separation with glycine

No. of the sample	Composition of initial mixture			After separation	
	Y_2O_3 g	La_2O_3 g	CeO_2 g	Y_2O_3 g	$La_2O_3 + CeO_2$ g
1	0.003101	0.015088	0.011916	0.003062	0.026975
2	0.003101	0.015088	0.011916	0.003105	0.026977
3	0.005472	0.028069	0.021557	0.005439	0.049645
4	0.005472	0.028069	0.021557	0.005465	0.049632

Obs. Lanthanum and cerium were determined under the form of oxalates.

Table 5

VI. Separation with tryptophan

No. of the sample	Composition of initial mixture			After separation	
	Y_2O_3 g	La_2O_3 g	CeO_2 g	Y_2O_3 g	$La_2O_3 + CeO_2$ g
1	0.003101	0.015088	0.011916	0.003183	0.026974
2	0.003101	0.015088	0.011916	0.003151	0.026991
3	0.002736	0.028069	0.021557	0.002741	0.049619
4	0.002736	0.028069	0.021557	0.002749	0.049605

Table 6

VII. Separation with phenilalanine

No. of the sample	Composition of initial mixture			After separation	
	Y_2O_3 g	La_2O_3 g	CeO_2 g	Y_2O_3 g	$La_2O_3 + CeO_2$ g
1	0.003101	0.015088	0.011916	0.003062	0.026921
2	0.003101	0.015088	0.011916	0.003070	0.026925
3	0.003562	0.014281	0.012073	0.003551	0.016369

The possibility of a complete precipitation as well as the very low solubility of yttrium chloromandelate allowed the elaboration of a gravimetric method for the determination of yttrium alone or in the presence of lanthanum and cerium.

Since the solubility of yttrium chloromandelate freshly synthesized allows to wash the precipitate only with a solution containing the precipitating agent, and since the precipitate is gelatinous, the determination cannot be effected by direct weighing of yttrium chloromandelate and necessitates the calcination to oxide. By following the application of this method for the quantitative determination of yttrium also in the presence of other rare earths — in the present paper lanthanum and cerium — a complexing agent, glycine was used for the complete passing of lanthanum and cerium into the solution under the form of complexes.

DETERMINATION OF YTTRIUM IN THE ABSENCE OF OTHER IONS

The aqueous solution containing yttrium ions is treated in the cold with a concentrated solution of chloromandelic acid (at pH = 5.5). A white gelatinous precipitate of yttrium chloromandelate is immediately formed. After the settling of the precipitate, it is filtered off and washed with water containing chloromandelic acid in the same concentration as that used for precipitation. For washing purposes the solution used in the precipitation can also be used. The precipitate of yttrium chloromandelate is calcinated and weighed under the form of oxide. In the following table the results obtained are given.

Table 7

No. of the sample	Y_2O_3 in analysis g	Y_2O_3 weighed g	Difference g	Difference %
1	0.12534	0.12534	—	—
2	0.12534	0.12525	−0.00009	−0.07
3	0.12534	0.12530	−0.00004	−0.03
4	0.08356	0.08370	+0.00014	+0.16
5	0.06267	0.06260	−0.00007	−0.11
6	0.04178	0.04171	−0.00007	−0.16
7	0.04178	0.04172	−0.00006	−0.14
8	0.11273	0.11271	−0.00002	−0.01
9	0.10909	0.10908	−0.00001	−0.09
10	0.10909	0.10903	−0.00006	−0.05

DETERMINATION OF YTTRIUM IN THE PRESENCE OF LANTHANUM AND CERIUM

The aqueous solution containing yttrium, lanthanum and cerium ions is treated in the same conditions with a concentrated solution of chloromandelic acid. By treatment under continuous stirring with a hot 10% solution of glycine, lanthanum and cerium chloromandelates pass into the solution under the form of complexes; the very difficultly soluble yttrium chloromandelate remains undissolved. For obtaining the quantitative solubilization of lanthanum and cerium chloromandelates the use of an excess of glycine is necessary. The washing of the precipitate of yttrium chloromandelate is made with water containing chloromandelic acid. The precipitate is calcinated and weighed under the form of oxide. In table 8 some of the results obtained are given :

Table 8

No. of the sample	Y_2O_3 in analysis g	$CeO_2 + La_2O_3$ g	Y_2O_3 weighed g	Difference g	Difference %
1	0.00417	0.01512 g La_2O_3 0.01124 g CeO_2	0.00415	−0.00002	−0.48
2	0.00417	0.01512 g La_2O_3 0.01124 g CeO_2	0.00420	+0.00003	+0.71
3	0.00320	0.01512 g La_2O_3 0.01124 g CeO_2	0.00326	+0.00006	+1.87
4	0.00351	0.01512 g La_2O_3 0.01124 g CeO_2	0.00350	−0.00001	−0.28
5	0.08356	0.00262 g La_2O_3 0.00187 g CeO_2	0.08365	+0.00009	+0.10
6	0.08356	0.00262 g La_2O_3 0.00187 g CeO_2	0.08360	+0.00004	+0.04
7	0.06267	0.00262 g La_2O_3 0.00187 g CeO_2	0.06285	+0.00018	+0.28
8	0.10909	0.00262 g La_2O_3 0.00187 g CeO_2	0.10910	+0.00001	+0.01

Obs. In the choice of samples we employed the yttrium, lanthanum and cerium proportion from ores. Samples 1 − 4 correspond to ores rich in ceritic earths and samples 5 − 8 to ores rich in yttric earths.

CONCLUSIONS

From the study of yttrium, lanthanum and cerium compounds which were synthesized, we succeeded to separate yttrium from lanthanum and cerium under the form of chloromandelates in the presence of glycine, tryptophan, phenylalanine and glutamic acid as complexing agents.

The complete precipitation of yttrium chloromandelate as well as its very low solubility allowed the elaboration of a gravimetric method for the determination of yttrium alone or in the presence of lanthanum and cerium.

Received July 4th 1962

REFERENCES

1. G. Beck, Helv. Chim. Acta., **29**, 357 (1946).
2. — Anal. Chim. Acta, **8**, 41 (1949).
3. G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, **374**, 937 (1954).
4. — Helv. Chim. Acta, **32**, 1543 (1949).
5. — Helv. Chim. Acta, **31**, 459 (1948).
6. — Helv. Chim. Acta, **31**, 331 (1948).
7. — Helv. Chim. Acta, **32**, 1682 (1949).
8. J. K. Marsh, J. chem. Soc., **54**, 1819 (1950).
9. — J. chem. Soc., **55**, 1481 (1951).
10. — J. chem. Soc., **55**, 3057 (1951).
11. — J. chem. Soc., **56**, 4804 (1952).
12. И. Д. Рябчиков, Е. А. Терентева, Извест. Акад. Наук СССР, Отдел Хим. Наук, **44**, 55 (1949).
13. И. Д. Рябчиков, Н. С. Вагина, Журн. Неорг. Хим., **5**, 356 (1960).
14. R. C. Vickery, J. chem. Soc., **55**, 1917 (1951).
15. — J. chem. Soc., **54**, 47 (1950).
16. — J. chem Soc., **58**, 1181 (1954).
17. — J. chem. .Soc., **54**, 2058 (1950).
18. H. Wolf, Z. anorg. Chem., **45**, 89 (1905).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРИ ПОМОЩИ ДИАГРАММ ПЛАВЛЕНИЯ, ДЛЯ СМЕСЕЙ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

С. ШТЕРНБЕРГ и Д. И. МАРКИДАН

Центр химических исследований Академии РНР
Секция физической химии
БУХАРЕСТ

В бинарных смесях расплавленных солей, которые при охлаждении образуют простую эвтектику, термодинамическая активность, определенная при помощи уравнения (1) из диаграмм плавления, соответствует активности, определенной из э.д.с. цепей образования.

В настоящей работе метод диаграмм плавления распространяется и на бинарные смеси расплавленных солей, образующих химические соединения. Данные, представленные в табл. 1—5, показывают удовлетворительное соответствие между результатами, полученными этим способом и вытекающими из измерений э.д.с., что оправдывает применение криоскопического метода и в случае смесей, образующих химические соединения.

В предыдущих работах [1], [2], [3] было показано, что для бинарных смесей расплавленных солей, образующих при охлаждении простую эвтектику, термодинамическая активность, определяемая при помощи диаграмм плавления по

$$\ln a = \frac{\Delta H_\theta}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}\right) + \frac{\Delta C_p}{R}\left(\ln\frac{\theta}{T} - \frac{\theta - T}{T}\right), \qquad (1)$$

удовлетворительно совпадает со значениями активности, определенными путем измерения э.д.с. цепей образования. В выражении (1) a — активность компонента, выделяющегося при охлаждении, θ и ΔH_θ — температура и теплота плавления чистой соли, T — температура кристаллизации чистой соли из смеси, а ΔC_p — разность теплоемкостей чистой соли в твердом и жидком состояниях. Следовательно, выражение (1) применимо только в тех случаях, когда при охлаждении один из компонентов выделяется в чистом виде, и неприменимо для смесей, образующих при охлаждении смешанные кристаллы.

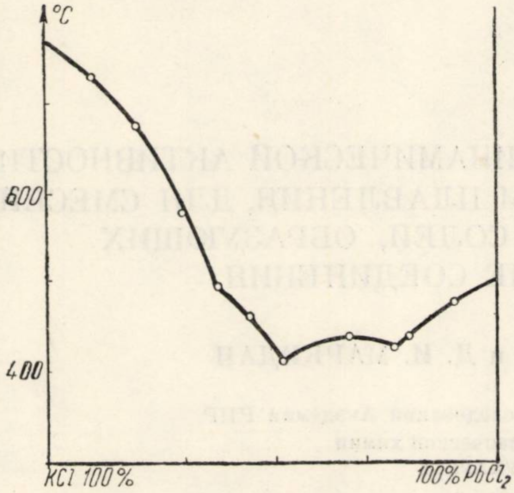


Рис. 1

В случае бинарных смесей расплавленных солей, для которых диаграммы плавления указывают на образование химических соединений (смеси, обладающие „максимумами"), выражение (1) применимо лишь для частей диаграммы, ограниченной температурами плавления чистого компонента и температурой кристаллизации соответствующей эвтектики.

В настоящей работе мы поставили себе целью распространить сравнительное изучение криоскопического и потенциометрического методов и на смеси, обладающие „максимумами". Термодинамические активности a_1 и a_2 вычислялись криоскопическим методом при помощи выражения (1). Для вычисления термодинамической активности a_1 методом э.д.с. цепей образования мы применяли выражение

$$E_1 = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_1, \quad (2)$$

где E_0 относится к цепи образования с чистым компонентом, тогда как активность второго компонента a_2 вычислялась при помощи формулы Гиббса-Дюгема

$$\log \frac{a_2}{N_2} = -\int_0^{N_1} \frac{N_1}{N_2} d \log \frac{a_1}{N_1}. \quad (3)$$

Коэффициенты активности определялись по формуле

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{N_1}.$$

Перерасчет термодинамической активности, полученной при помощи выражения (1), от температуры кристаллизации T до температуры T_1 производили по уравнению

$$\log a_1 (T_1) = \frac{T}{T_1} \log a_1(T) + \frac{nF}{2{,}303 \cdot R} (a - b_{N_1}) \frac{T_1 - T}{T_1}, \qquad (4)$$

а также при помощи приближенного выражения, выведенного из уравнения регулярных растворов [2]

$$\log a_1 (T_1) = \frac{T}{T_1} \log a_1(T) + \frac{T_1 - T}{T_1} \log N_1. \qquad (5)$$

В выражении (4) a и b_{N1} представляют термический коэффициент э.д.с. цепей образования с чистой солью (dE_0/dT) и с бинарной смесью (dE_1/dT). Примененные в данной работе термохимические данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Соль	ΔH_θ кал/моль	θ °K	$C_{p\,(тв)}$	$C_{p\,(ж)}$
$PbCl_2$	− 5650 [4]	771	$15{,}88 + 8{,}35.10^{-3}T$ [4]	27,2 [4]
KCl	− 6250 [5]	1 048	$12{,}64 + 1{,}35.10^{-3}T - 0{,}67.10^{5}/T^2$ [5]	16,50 [5]
AgBr	− 2180 [4]	692	$8{,}58 + 14{,}1.10^{-3}T$ [6]	14,9 [6]
RbCl	− 4400 [7]	999	—	—

СИСТЕМА $PbCl_2 + KCl$

Смесь хлористого свинца с хлористым калием изучалась Лантратовым [8] путем измерения э.д.с. цепей образования типа

$Pb/PbCl_2\,(a_1, N_1) + KCl\,(a_2, N_2)/$ графит Cl_2,

а полученные результаты представлены в выражениях (6) и (7):

$$E_0 = 1{,}2745 - 0{,}0005310\ (t - 500) \qquad (6)$$

$$\left.\begin{aligned}
N_2 &= 0{,}1;\ E_1 = 1{,}2754 - 0{,}0005150\ (t - 500)\\
N_2 &= 0{,}2;\ E_1 = 1{,}2851 - 0{,}0005260\ (t - 500)\\
N_2 &= 0{,}3;\ E_1 = 1{,}3019 - 0{,}0005450\ (t - 500)\\
N_2 &= 0{,}4;\ E_1 = 1{,}3133 - 0{,}0005365\ (t - 500)\\
N_2 &= 0{,}5;\ E_1 = 1{,}3290 - 0{,}0005216\ (t - 500)\\
N_2 &= 0{,}6;\ E_1 = 1{,}3506 - 0{,}0005144\ (t - 500)
\end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

При введении в выражение (1) значение табл. 1 для хлористого свинца получается следующая формула:

$$\log a = -411{,}4 . T^{-1} + 2{,}456 . \log T - 6{,}55549, \qquad (8)$$

где температура плавления θ равнялась 771°К. Для хлористого калия получается

$$\log a = -790{,}97 . T^{-1} + 1{,}263 . \log T - 3{,}05991, \qquad (9)$$

где температура плавления θ равнялась 1048°К.

Применяя температуры плавления, взятые по диаграмме плавления (рис. 1) Фрейса [9], получаются результаты, представленные в табл. 2 и 3.

Таблица 2

N_1	$PbCl_2$ в $PbCl_2 + KCl$ при 500°С						T°К
	Активность			Коэффициент активности			
	Из э.д.с.	Диаграмма плавления		Из э.д.с.	Диаграмма плавления		
		выраж. 4	выраж. 5		выраж. 4	выраж. 5	
0,9	0,973	0,890	0,897	1,081	0,99	0,997	748
0,8	0,727	0,773	0,753	0,909	0,966	0,940	713

Таблица 3

N_2	KCl в $PbCl_2 + KCl$ при 700°С						T°К
	Активность			Коэффициент активности			
	Из э.д.с.	Диаграмма плавления		Из э.д.с.	Диаграмма плавления		
		выраж. 4	выраж. 5		выраж. 4	выраж. 5	
0,9	0,894	0,877	0,875	0,994	0,974	0,972	1 003
0,8	0,766	0,743	0,740	0,958	0,930	0,925	950
0,7	0,618	0,560	0,536	0,884	0,80	0,764	851

Потенциометрические данные взяты из работы Лантратова [8], а активность a_2 была рассчитана по формуле (3).

СИСТЕМА $AgBr + RbBr$

Смесь бромистого серебра с бромистым рубидием изучалась Салстромом [10] путем измерения э.д.с. цепей образования типа

$$Ag/AgBr\,(a_1, N_1) + RbBr\,(a_2, N_2)/\text{графит } Br_2,$$

а полученные результаты представлены в выражениях (10):

$$\left.\begin{aligned} E_0 &= 0{,}7865 - 0{,}000290\ (t-500) \\ N_1 = 0{,}747;\ E_1 &= 0{,}8116 - 0{,}000260\ (t-500) \\ N_1 = 0{,}596;\ E_1 &= 0{,}8398 - 0{,}000247\ (t-500) \\ N_1 = 0{,}467;\ E_1 &= 0{,}8697 - 0{,}000229\ (t-500) \\ N_1 = 0{,}352;\ E_1 &= 0{,}9040 - 0{,}000207\ (t-500) \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Подставляя в выражение (1) значения для бромистого серебра из табл. 1, получаем

$$\log a = -994 . T^{-1} - 1{,}726 . \log T + 6{,}34532, \qquad (11)$$

где θ равнялась 692°K.

Используя диаграмму плавления (рис. 2) по Сандонини [11] были получены результаты, представленные в табл. 4.

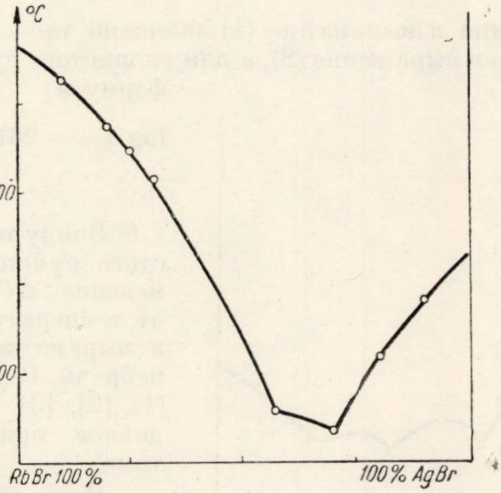


Рис. 2

Таблица 4

N_1	AgBr в AgBr + RbBr при 500°C						T°K
	Активность			Коэффициент активности			
	Из э.д.с.	Диаграмма плавления		Из э.д.с.	Диаграмма плавления		
		выраж. 4	выраж. 5		выраж. 4	выраж. 5	
0,90	0,891	0,917	0,918	0,990	1,02	1,02	653
0,80	0,760	0,756	0,762	0,950	0,945	0,952	588
0,75	0,686	0,667	0,678	0,918	0,889	0,904	553
0,70	0,605	0,578	0,584	0,865	0,820	0,834	511

СИСТЕМА $PbCl_2 + RbCl$

Смесь хлористого свинца и хлористого рубидия изучалась Марковым и Делимарским [12] путем измерения э.д.с. цепей образования типа

$$Pb/PbCl_2\ (a_1,\ N_1) + RbCl\ (a_2,\ N_2)/\text{графит}\ Cl_2.$$

Результаты, полученные этими авторами, представлены в следующих выражениях:

$$\left.\begin{array}{l} E_0 = 1{,}248 \quad - 0{,}000600\ (t - 550) \\ N_1 = 0{,}800\,;\ E_1 = 1{,}264 \quad - 0{,}000570\ (t - 550) \\ N_1 = 0{,}749\,;\ E_1 = 1{,}2662 - 0{,}000570\ (t - 550) \\ N_1 = 0{,}667\,;\ E_1 = 1{,}2766 - 0{,}000550\ (t - 550) \\ N_1 = 0{,}602\,;\ E_1 = 1{,}2872 - 0{,}000555\ (t - 550) \\ N_1 = 0{,}502\,;\ E_1 = 1{,}3078 - 0{,}000535\ (t - 550) \\ N_1 = 0{,}403\,;\ E_1 = 1{,}3368 - 0{,}000530\ (t - 550) \end{array}\right\} \qquad (12)$$

При введении в выражение (1) значений табл. 1 для хлористого свинца получается выражение (8), а для хлористого рубидия следующая формула:

$$\log a = -961{,}6\,.\,T^{-1} + 0{,}96259. \qquad (13)$$

Ввиду того, что для хлористого рубидия неизвестно изменение $\Delta C_P^{ж}$ в зависимости от температуры, членами $\Delta C_P^{ж}$ в выражении (1) можно пренебречь. В указанных работах [1], [2], [3] доказано, что подобное приближение допустимо.

Используя диаграмму плавления (рис. 3) системы по Фрейсу [9], нами были получены результаты, приведенные в таблице 5.

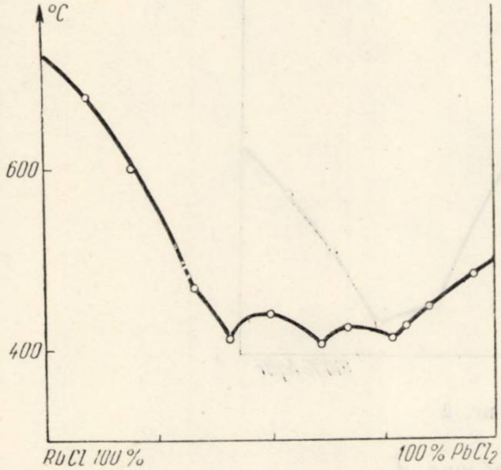


Рис. 3

Таблица 5

N_1	$PbCl_2$ в $PbCl_2 + RbCl$ при 600°C						T°K
	Активность			Коэффициент активности			
	Из э.д.с.	Диаграмма плавления: выраж. 4	Диаграмма плавления: выраж. 5	Из э.д.с.	Диаграмма плавления: выраж. 4	Диаграмма плавления: выраж. 5	
0,8	0,7914	0,731	0,709	0,989	0,914	0,886	697
N_2	RbCl в $PbCl_2 + RCl$ при 500°C						T °K
0,9	0,892	0,898	0,911	0,991	0,998	1,01	958
0,8	0,762	0,727	0,722	0,953	0,909	0,902	873
0,7	0,609	0,547	0,549	0,871	0,780	0,780	783

ВЫВОДЫ

Представленные в таблицах 1—5 результаты показывают удовлетворительное соответствие между термодинамическими активностями, определенными путем измерения э.д.с. и вычисленными из диаграмм плавления.

Использованные нами диаграммы были исследованы цитируемыми авторами, с целью выяснения изменения характера кривых, а следовательно — выявления образующихся соединений. Для улучшения результатов желательно вновь повторить определение диаграмм плавления и с большей точностью измерить криоскопические температурные депрессии.

При сравнении результатов, полученных при помощи выражений (4) и (5), выясняется, что и в случае смесей, обладающих „максимумами", можно применять приближенное уравнение для температурной поправки, выведенной из выражения для регулярных растворов.

Следовательно, сравнительное изучение, проведенное на основании существующих в литературе данных, оправдывает применение криоскопического метода и в случае смесей, образующих химические соединения.

Представлена в редакцию 28 июня 1961 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. G. Murgulescu, S. Sternberg, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **2**, *2*, 251 (1957).
2. — Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **3**, *1*, 55 (1958).
3. S. Sternberg, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., **3**, *1*, 3 (1958).
4. Goodwin, Kalmus, Phys. Rev., **28**, 1 (1909).
5. Лященко, Металлург, **10**, 11, 85 (1935).
6. K. K. Keley. U. S. Dept. Com. Bur. Mines. Bull. 371 (1934) из. C. 2, 3559 (1934).
7. З. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, *Термические константы неорганических веществ*. Москва, 1949, стр. 342.
8. М. Ф. Лантратов, Ж.П.Х., **26**, 263 (1953).
9. K. Freis. N. Jb. Min. Beil., **37**, 766 (1914).
10. E. Salstrom, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4252 (1932).
11. C. Sandonini, Accad. dei Lincei. Atti V. Rendiconti, **21**, 2 (1912).
12. Б. Ф. Марков, И. К. Делимарский, Ж. Ф. Х., **28**, 1987 (1954).

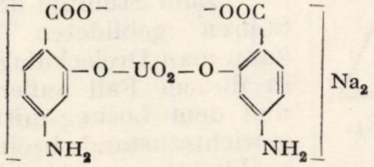
DAS STUDIUM DER REAKTION ZWISCHEN U(VI)-UND NATRIUMSALZ DER *PARA*-AMINOSALIZYLSÄURE

VON

DUMITRU NEGOIU und CLAUDIA VASILESCU

Laboratorium für anorganische Chemie. Chemische Fakultät der Universität Bukarest

Mit Hilfe der Job-Ostromislenski-Methode wurde das System UO_2^{2+} - PAS in alkoholischer Lösung untersucht. Es wurde die Bestimmung einer Anzahl der bei verschiedenen pH-Werten im System sich bildenden Verbindungen verfolgt. Auf Grund der Methode der isomolaren Reihen wurde die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung festgestellt. Sie entspricht der Formel



Aus dem Studium unäquimolekularer Lösungen wurde die Komplexitätskonstante berechnet; $K = 2{,}49 \cdot 10^{-5}$ bei 25°.

Das Studium der Bestimmungsmöglichkeiten der Elemente erfordert es genau zu wissen, wie diese Elemente auf verschiedene Reagenzien reagieren, genauer ausgedrückt, man muß die sich in der Lösung bildenden Verbindungen, ihre Löslichkeit und die verschiedenen Bedingungen kennen, welche die Bildung dieser Verbindungen bestimmen.

Da uns in vorliegender Arbeit eine Farbenreaktion interessiert, haben wir um obenerwähntes Ziel zu erreichen, eine spektrophotometrische Methode angewendet.

Eine besondere Rolle zur Ausarbeitung der Theorie und der Praxis der Anwendung optischer Methoden zum Studium von Komplexverbindungen in Lösungen spielten die Arbeiten von I. Ostromislenski [1] und P. Job [2]. Neuerdings wurden wertvolle Beiträge auf diesem Gebiete von den sowjetischen Chemikern besonders von Akad. A.K. Babko [3] verzeichnet.

Die physikalisch-chemische Analyse von Komplexverbindungen beruht auf dem Studium von ternären (bei homogenen Verbindungen) und quaternären Systemen (bei ungleichartigen Komplexverbindungen).

Die Zusammensetzung der homogenen Komplexverbindungen kann mit Hilfe eines Dreiecks dargestellt werden, an dessen Spitzen sich das zentrale Ion (*M*), der Ligand (*L*) und das Lösungsmittel (*S*) befinden (Bild 1).

Die Oberfläche dieses Dreiecks enthält alle Konzentrationsverhältnisse, welche durch Vermischung der Bestandteile in irgendeiner Proportion entstehen können. Beim Studium der Komplexverbindungen werden im allgemeinen drei Schnitte geprüft und zwar die Schnitte *m — l*, *m — s* und *s — l*. Der Schnitt *m — l* entspricht einer Reihe von Lösungen, in welchen die Konzentration des Lösungsmittels unverändert bleibt, wogegen die Konzentration des zentralen Ions und des Liganden so gewählt wird, daß ihre Summe konstant bleibt (isomolare Reihe). In den Schnitten *m — s* und *s — l* ist entweder die Konzentration des zentralen Ions (*M*) oder die Konzentration des Liganden (*L*) konstant, die Konzentration der anderen Bestandteile ist ununterbrochen veränderlich.

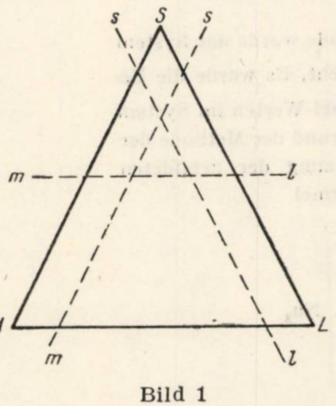


Bild 1

Zum Studium der Komplexverbindungen werden vorzugsweise die Schnitte *m — l* und *s — l* gebraucht.

Zum Studium der mit Anionen starker Säuren gebildeten Komplexverbindungen kann man Dreieckdiagramme verwenden, da in diesem Fall außer dem Kation, Anion und dem Lösungsmittel nichts den Gleichgewichtszustand beeinflußt. Bei Komplexverbindungen schwacher Säuren wird der Gleichgewichtszustand von einem vierten Bestandteil u.zw. von der Wasserstoffionenkonzentration beeinflußt.

In diesen Fällen wäre für die Analyse des Gleichgewichtszustandes der Gebrauch eines quaternären Diagramms mit den Bestandteilen *M*, *L*, *S*, pH nötig. An Stelle dieses Diagramms werden Dreieckdiagramme verwendet, da das Proton als eine unabhängige Veränderliche betrachtet wird, weil es in die Sphäre des Komplexes nicht eingeht.

In vorliegender Arbeit haben wir uns das Studium des Systems UO_2^{2+}-Natriumsalz der *para*-Aminosalizylsäure vorgenommen. Es muß bemerkt werden, daß ein gleichartiger Fall — Reaktion des UO_2^{2+} mit Salizylsäure — von Nihar Kumar Dutt und Nityonanda Goswami [4] studiert wurde.

Bei dieser Gelegenheit wurde bewiesen, daß die Koordinationszahl des Uranilions gleich 2 ist, und daß die Komplexitätskonstante $1{,}24.10^{-5}$ beträgt.

In dem von uns untersuchten Fall wurde die Reaktion des Uranilions mit Natrium-*para*-Aminosalizylat für die quantitative Bestimmung des Uranilions bereits von G. Baiulescu und I. Ciurea [5] verwendet. Dieselbe Reaktion wurde von den obenerwähnten Forschern zur quantitativen Bestimmung der *para*-Aminosalizylsäure verwendet [6].

Da in den obenangeführten Arbeiten die Frage der Zusammensetzung und der Stabilität der Verbindungen, welche bei der Reaktion des Uranilions mit der *para*-Aminosalizylsäure entstehen, nicht aufgeklärt wurde, haben wir uns dieses Problems angenommen. Es wurde mit alkoholischen Lösungen gearbeitet, weil in den wäßrigen Lösungen die Bildung eines Niederschlags sogar bei geringen Konzentrationen der reagierenden Stoffe stattfinden. Es wurde 96% Alkohol verwendet, weil unter diesen Bedingungen, bei denen das organische Lösungsmittel mit Wasser mischbar ist, das System gemäß den Literaturangaben [7] und unseren experimentellen Beobachtungen nach als ternär betrachtet werden kann.

DAS QUALITATIVE STUDIUM DER ZUSAMMENSETZUNG DER VERBINDUNGEN DES SYSTEMS UO_2^{2+}-NATRIUMSALZ DER *PARA*-AMINOSALIZYLSÄURE (PASNa)

Da die von der *para*-Aminosalizylsäure erlittene Dissoziation von der Wasserstoffionenkonzentration beeinflußt wird, ergab sich die Notwendigkeit ein qualitatives Studium der Verbindungen des Systems in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration durchzuführen. In diesem Sinne wurde der Schnitt $l - s$ mit einer konstanten Konzentration PASNa und UO_2^{2+} in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration untersucht. Es wurde eine 0,01 m UO_2^{2+}-Lösung und ein zehnfacher Überschuß von einer 0,1 m PASNa-Lösung verwendet.

Die Extinktionsbestimmungen wurden mit Hilfe eines senkrechten Pulfrich-Photometers (sowjetisches Modell) durchgeführt; die Werte des pH wurden mit Hilfe eines pH-Meters P-6 (sowjetisches Modell) bestimmt. Das pH wurde durch Zusatz verdünnter Salpetersäure geändert.

Die Bestimmungen wurden durch Benützung der Filter $\varnothing_6$: 4960 Å; $\varnothing_7$: 4690 Å; $\varnothing_8$: 4360 Å durchgeführt.

Die erzielten Werte befinden sich in Tabelle 1.

Die Konzentration der Lösung UO_2^{2+} = 2 ml. 0,01 m

Die Konzentration der Lösung PASNa = 4 ml. 0,1 m

Die Schichtdicke = 1 cm³.

Tabelle 1

Extinktion \ pH	1,4	1,8	2,5	3,5	4,2	5,5	6,4	7,4	7,6
$\varnothing_8$	0,06	0,17	0,32	0,62	0,75	0,75	0,75	1,03	1,55
$\varnothing_7$	0	0,06	0,14	0,28	0,42	0,42	0,42	0,75	1,18
$\varnothing_6$	0	0,01	0,04	0,11	0,17	0,17	0,17	0,34	0,81

Die in der Tabelle angegebenen Ergebnisse beweisen, daß die Extinktion in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Systems sich in der Richtung *l* — *s* verändert. Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse hebt noch sehr die Gebiete des Daseins verschiedener Verbindungen des Systems hervor, wie aus Bild 2 ersichtlich ist.

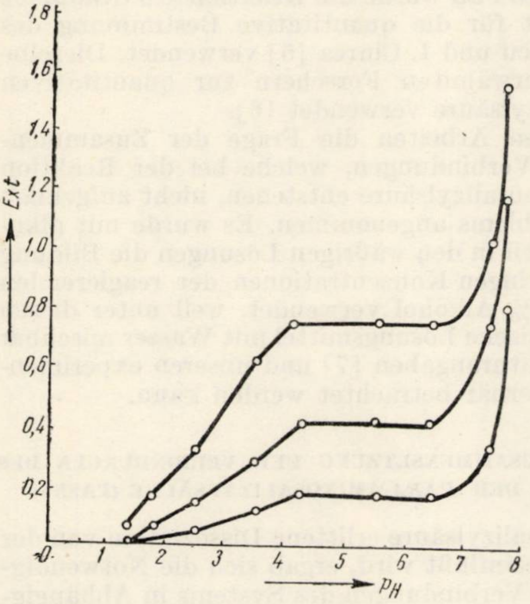


Bild 2

Aus der beiliegenden graphischen Darstellung werden folgende Schlüsse gezogen: erstens, das Aussehen der Extinktion als pH-Funktion ist bei allen Filtern dieselbe; zweitens, man bemerkt zwei Gebiete der Extinktionssteigerung; diese zwei Steigerungsgebiete zeigen entweder eine stufenweise Bildung einiger Verbindungen an, oder die Bildung einer bei den Arbeitsbedingungen unbeständigen Verbindung.

Zur Aufklärung dieses Problems wurde die Extinktionsmeßmethode für eine Lösung mit konstanter Konzentration des zentralen Ions und veränderlicher Adendkonzentration einerseits und konstanter Adendkonzentration und veränderlicher Konzentration des zentralen Ions andererseits, angewendet; die betreffenden Lösungen hatten ein dem ersten Steigerungsgebiet entsprechendes pH.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben. Die Werte der Tabellen entsprechen dem Filter 6.

Tabelle 2

Die Veränderung der Extinktion bei konstanter PASNa-Konzentration (4 ml.m/15) und veränderlicher Uranilionkonzentration m/15

ml. Lös. UO_2^{2+} m/15	1	1,5	1,75	2	2,25	2,5	3	4	5	6
Extinktion	0,49	0,82	1,22	1,60	1,59	1,57	1,53	1,44	1,37	1,31

Tabelle 3

Die Veränderung der Extinktion bei konstanter UO_2^{2+}-Konzentration (2 ml.m/15) und veränderlicher PASNa-Konzentration m/15

ml. Lös. PASNa m/15	0,5	1	2	3	3,5	4	4,5	5	6	7	8
Extinktion	0,14	0,27	0,64	1,07	1,30	1,55	1,76	2	2	2	2

Auf Grund der graphischen Darstellung dieser Ergebnisse kann man behaupten, daß es sich um eine stufenweise Bildung von Verbindungen handelt, da die zwei Kurven nicht übereinstimmen, was übrigens aus den in Bild 3 und 4 dargestellten Kurven ersichtlich ist.

Es wäre zu betonen, daß die betreffenden Lösungen ein dem ersten Wachstumsgebiet entsprechendes pH hatten, was, wie schon vorher bemerkt, durch Zusatz von Salpetersäure erzielt wurde.

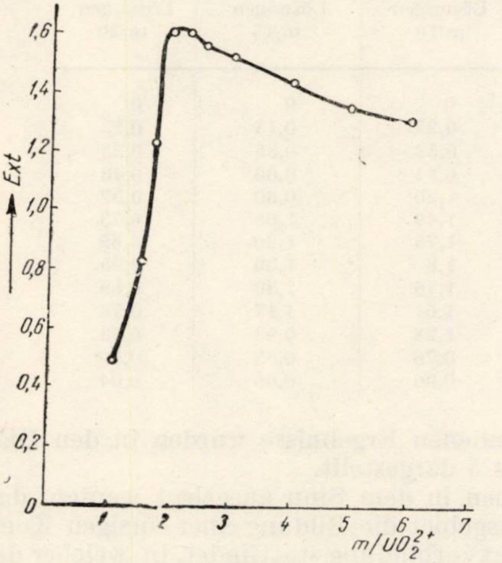


Bild 3

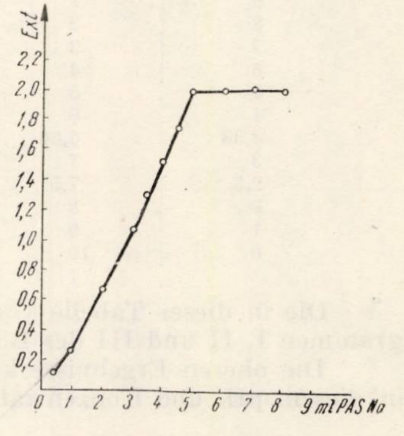


Bild 4

DAS STUDIUM DER ZUSAMMENSETZUNG DER VERBINDUNGEN IM SYSTEM UO_2^{2+}-PASNa

Die Bestimmung der Zusammensetzung der farbigen Komplexe der Lösung wurde nach der Methode von P. Job [2] — Methode der isomolaren Reihen — durchgeführt, welche als Einzelfall der physikalisch-chemischen Analyse von Lösungssystemen betrachtet werden kann.

Die Schnitte im Diagramm in Bild 1 in Richtung der Seite $M - L$ ($m - l$) bestehen aus Gemischen von UO_2^{2+}-Ionen und PAS in verschiedenen Verhältnissen und einer konstanten Gesamtkonzentration.

Die im Diagramm dargestellten Eigenschaften des Systems dieser Lösungsarten als Verhältnis der Komponenten, welche reagieren, geben nach Job die höchste Genauigkeit hinsichtlich der Bestimmung der Zusammensetzung des betreffenden Stoffes.

Es wurden mehrere isomolare Reihen für verschiedene Konzentrationen durchgeführt. In allen isomolaren Reihen wurde dasselbe pH-Gebiet (4—5, 6) bewahrt, das der Bildung der ersten Verbindung des Systems entspricht.

Die Ergebnisse der Bestimmungen befinden sich in Tabelle 4. Diese Ergebnisse stellen die dem Filter Nr. 5 entsprechenden Werte dar.

Tabelle 4

ml. Lös. UO_2^{2+}	ml. Lös. PASNa	Extinktion für Lösungen m/10	Extinktion für Lösungen m/15	Extinktion für Lösungen m/20
10	0	0	0	0
9	1	0,27	0,18	0,12
8	2	0,53	0,38	0,25
7	3	0,84	0,60	0,40
6	4	1,20	0,80	0,57
5	5	1,49	1,08	0,73
4	6	1,75	1,30	0,89
3,33	6,66	1,8	1,36	0,95
3	7	1,76	1,30	0,89
2,5	7,5	1,6	1,17	0,78
2	8	1,28	0,93	0,63
1	9	0,76	0,53	0,30
0	10	0,06	0,05	0,04

Die in dieser Tabelle vorhandenen Ergebnisse wurden in den Diagrammen I, II und III des Bildes 5 dargestellt.

Die oberen Ergebnisse können in dem Sinn ausgelegt werden, daß in diesem pH- und Konzentrationsgebiet die Bildung einer einzigen Komplexverbindung stattfindet, in welcher das Ion UO_2^{2+} die Koordinationszahl 2 laut Reaktion (1) hat.

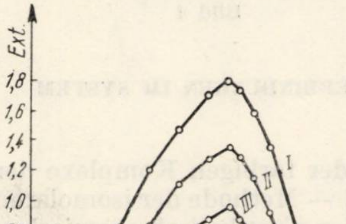
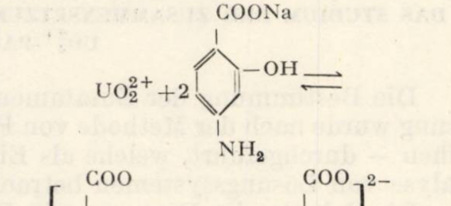


Bild 5



(1)

Es war interessant dieselben isomolaren Reihen für das zweite Wachstumsgebiet der Extinktion in Abhängigkeit von pH durchzuführen, um zu sehen, ob sich auch andere Arten von Verbindungen bilden.

Unsere Versuche zeigten, daß bei Vergrößerung des pH die Bildung eines Niederschlags auftritt.

Aus der Analyse des betreffenden Niederschlags wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß es sich um die Bildung eines basischen Salzes der Zusammensetzung : $UO_2(OH)\ C_7H_6O_3N$ handelt.

Es wäre normal gewesen, daß in diesem Gebiet die Koordinationszahl des Uranilions wachsen sollte. Der Fall tritt auch tatsächlich für größere Konzentrationen der Bestandteile, sogar in alkoholischen Lösungen ein.

Aus der Analyse des erhaltenen Niederschlags in konzentrierten alkoholischen Lösungen der Komponenten wird die Schlußfolgerung gezogen, daß eine Verbindung der Zusammensetzung :

$$UO_2(C_7H_6O_3N)_2 \cdot C_7H_7O_3N$$

gebildet wird.

Zu denselben Ergebnissen gelangten G. Baiulescu und I. Ciurea [5], als sie die aus den Komponenten in wäßrigen Lösungen gebildete Verbindung analysierten.

Es ist zu bemerken, daß die obenerwähnten Ergebnisse in einem gewissen Konzentrationsbereich um die von uns angegebenen Werte erhältlich sind.

Unsere Forschungen bewiesen, daß bei niedrigen Konzentrationen, von ungefähr m/100, sogar in den Gebieten des pH, welches einer bedeutenden Extinktion entspricht, die Durchführung isomolarer Reihen zu ganz anomalen Verhältnissen führt. Einige unserer Ergebnisse befinden sich in Tabelle 5 und sind graphisch im Diagramm Bild 6 dargestellt. Diese Ergebnisse wurden unter Verwendung des Filters Nr. 6 erzielt.

Tabelle 5

ml. Lös. UO_2^{2+} m/100	10	9,5	9	8,5	8	7	6	5	4	3	2	1	0
ml. Lös. PASNa m/100	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Extinktion	0	0,43	0,95	1,42	1,67	1,56	1,40	1,25	1,05	0,88	0,68	0,41	0,02

Die Messungen wurden im pH-Gebiet (4—5, 6) entsprechend der Bildung einer dieser Verbindungen durchgeführt.

Aus der graphischen Darstellung und dem Diagramm wird die Schlußfolgerung gezogen, daß der Höchstwert der Extinktion für das Verhältnis 4 UO_2^{2+} zu 1 PASNa erhalten wird, somit ein anomales.

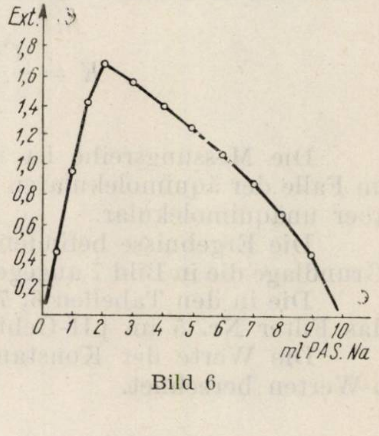


Bild 6

Andererseits, wie bereits oben erwähnt, findet in konzentrierteren alkoholischen

Lösungen, unter Vernachlässigung der Bestimmung des pH-Wertes, eine Fällung der Verbindung statt, die der Formel $UO_2(C_7H_6O_3N)_2 . C_7H_7O_3N$ entspricht.

Zusammenfassend kann man mit Sicherheit behaupten, daß unter unseren Arbeitsbedingungen im Gebiete des studierten pH, eine einzige Komplexverbindung entsprechend dem Verhältnis UO_2^{2+} : PASNa = = 1 : 2 entsteht.

DIE BESTIMMUNG DER KOMPLEXITÄTSKONSTANTE

Die Bestimmung der Komplexitätskonstante wurde vorgenommen, indem wir eine Reihe unäquimolekularer Lösungen studierten. Die allgemeine Gleichung zur Berechnung der Konstante wurde von P. Job abgeleitet und hat folgende Form :

$$\frac{C^{m+n-1} \cdot p^{n-1}}{m^{n-1} \cdot n^{m-1}} \frac{[(pm + n)\, x - n]^{m+n}}{(p - 1)^{m+n-1}} = K\, [n - (m + n)\, x]$$

Diese Gleichung bezieht sich auf den allgemeinen Fall einer Reaktion vom Typus :

$$mA + NB \rightleftarrows AmBn$$

wobei : C = Molarkonzentration von A

p = Verhältnis der Konzentrationen von B und A $\left(p = \frac{C_1}{C}\right.$ in welchem C_1 die Molarkonzentration von B ist$\left.\right)$

m und n sind Molarindexe.

Wenn wir die m- und n-Werte durch Molarindexe der Reaktion 1 bzw. durch 1 und 2 ersetzen, erhält man

$$K = \frac{C^2 \cdot p\, [(p + 2)\, x - 2]^3}{(p - 1)^2\, (2 - 3x)}$$

Die Messungsreihe ist in derselben Art durchgeführt worden wie im Falle der äquimolekularen Lösungen, die verwendeten Lösungen waren aber unäquimolekular.

Die Ergebnisse befinden sich in den Tabellen 6, 7 und 8, auf deren Grundlage die in Bild 7 angegebenen Kurven I, II und III gezogen wurden.

Die in den Tabellen 6, 7 und 8 enthaltenen Werte beziehen sich auf das Filter Nr. 5 im pH-Gebiet 4—5, 6.

Die Werte der Konstante K wurden aus den tabellierten x- und p-Werten berechnet.

Auf Grund der aus der Gleichung, welche uns den Wert der Komplexitätskonstante gibt, berechneten Ergebnisse in Tabelle 9 wurde der Mittelwert dieser Konstante gleich $2{,}49 \cdot 10^{-5}$ berechnet.

Tabelle 6

Konzentration der Lösung UO_2^{2+} = 0,1 m
Konzentration der Lösung PASNa = 0,2 m

ml. Lösung UO_2^{2+} 0,1 m	ml. Lösung PASNa 0,2 m	Extinktion
4	6	2,4
4,5	5,5	2,52
4,8	5,2	2,55
5	5	2,50
5,2	4,8	2,45
5,5	4,5	2,35
6	4	2,14
7	3	1,70
8	2	1,30

Tabelle 7

Konzentration der Lösung UO_2^{2+} = 0,05 m
Konzentration der Lösung PASNa = 0,2 m

ml. Lösung UO_2^{2+} 0,05 m	ml. Lösung PASNa 0,2 m	Extinktion
5,5	4,5	1,50
6	4	1,63
6,2	3,8	1,65
6,5	3,5	1,58
6,8	3,2	1,47
7	3	1,34
8	2	0,80

Tabelle 8

Konzentration der Lösung UO_2^{2+} = 0,05 m
Konzentration der Lösung PASNa = 0,25 m

ml. Lösung UO_2^{2+} 0,05 m	ml. Lösung PASNa 0,25 m	Extinktion
5,5	4,5	1,72
6	4	1,77
6,2	3,8	1,80
6,5	3,5	1,83
6,7	3,3	1,85
7	3	1,75
8	2	1,29

Aus dem Wert der Komplexitätskonstante zieht man die Schlußfolgerung, daß die unter den angezeigten Arbeitsbedingungen gebildete Komplexitätsverbindung $[UO_2(C_7H_5O_3N)_2]Na_2$ zweimal unbeständiger ist als die Komplexverbindung, welche das Uranilion mit der Salizylsäure bildet.

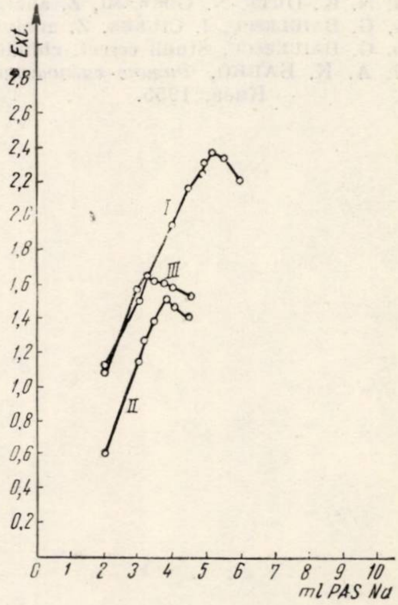


Bild 7

Tabelle 9

Die Werte der Komplexitätskonstante des $[UO_2(C_7H_5O_3N)_2]Na_2$ bei 25°

Lfd. Nr.	*C*	*p*	*x*	*K*	Bild	Kurve
1	0,1	2	0,52	$2{,}33.10^{-5}$	7	I
2	0,05	4	0,38	$2{,}83.10^{-5}$	7	II
3	0,05	5	0,33	$2{,}30.10^{-5}$	7	III

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es wurde das System UO_2^{2+}-PASNa in alkoholischer Lösung untersucht.

Die Bestimmungsergebnisse zeigen, daß sich unter den dargestellten Arbeitsbedingungen — alkoholische Lösungen und bestimmte pH-Werte — eine Verbindung von der Zusammensetzung $[UO_2(C_7H_5O_3N)_2]Na_2$ bildet, deren Komplexitätskonstante dem Wert $2{,}49 \cdot 10^{-5}$ entspricht.

Eingegangen am 4. Juli 1961

LITERATUR

1. I. OSTROMISLENSKI, Ber. dtsch. chem. Ges., **44**, 268 (1911).
2. P. JOB, Ann. Chim., **9**, 113 (1928).
3. А. К. БАБКО, Ж. общ. хим., **18**, 816 (1948).
4. N. K. DUTT, N. GOSWAMI, Z. anorg. allg. Chem., **298**, 265 (1959).
5. G. BAIULESCU, I. CIUREA, Z. analyt. Chem., **166**, 5—10 (1959).
6. G. BAIULESCU, Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R., **3**, 433—438 (1958).
7. А. К. БАБКО, *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах*, Киев, 1955.

RECHERCHES SUR LE DÉDOUBLEMENT DES RACÉMIQUES EN ISOMÈRES OPTIQUES À L'AIDE DE COMPOSÉS D'INSERTION

PAR

E. ANGELESCU
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE LA R.P.R.

et G. NICOLAU
Chaire de Chimie Organique
de l'Université de Bucarest

On a étudié le dédoublement en antipodes optiques de quelques époxyesters racémiques à longue chaîne, à l'aide de composés d'insertion formés avec l'urée. Les composés d'insertion obtenus ont été examinés par les rayons X et en infrarouge. La séparation partielle en antipodes optiques a été obtenue par la cristallisation fractionnée lente du composé d'insertion en présence de germes de cristallisation introduits à la température de saturation de la solution.

La capacité de l'urée de former des composés d'insertion avec les molécules à chaîne normale a donné lieu, à partir de sa découverte par Bengen [1] et son utilisation en pratique, à de nombreuses recherches. La facilité de l'obtention de ces composés et la possibilité de récupération ultérieure des composants inclus a permis l'élaboration de nombreuses méthodes de séparation, à partir de leurs mélanges, des molécules qui peuvent fournir des composés d'insertion avec l'urée. Parmi les applications les plus importantes nous mentionnerons : l'amélioration de l'indice octanique des benzines par la séparation des hydrocarbures paraffiniques normaux [2], la déparaffination des motorines et des huiles lubréfiantes [3], la séparation des mélanges de glycérides et d'acides gras [4], la protection des substances auto-oxydables qui, par insertion dans le réseau de l'urée, deviennent plus stables [5], la séparation des isomères *cis-trans*.

On a réussi, les derniers temps, à réaliser d'intéressantes réactions de polymérisation du butadiène dans les canaux de l'urée par irradiation avec des rayons ultra-violets, en obtenant des polymères stéréospécifiques [6].

Comme les molécules de l'urée sont orientées dans le réseau de la combinaison d'insertion selon une spirale droite ou gauche, en formant des cristaux énantiomorphes, il est possible de faire une séparation des racémiques en antipodes optiques à l'aide de combinaisons d'inclusion. Schlenk [7] a séparé, en 1952, en antipodes optiques, le 2-chloroctane, par la cristallisation fractionnée de sa combinaison d'insertion avec l'urée et, dans les derniers temps, il a séparé une série d'acides, esters, nitriles, dérivés halogénés, etc. [8], [9]. En 1960, on a réussi la première séparation en antipodes optiques de quelques hydrocarbures par cette voie (Klabounovski, Patrikéev et Balandine [10]).

En tenant compte du fait que jusqu'à présent il n'y a pas de méthodes permettant la séparation en antipodes optiques des époxydes racémiques, nous avons essayé de réaliser cette séparation en préparant des combinaisons d'insertion avec l'urée, de quelques époxydes à longue chaîne.

Nous avons séparé en antipodes optiques quelques époxyesters de l'acide stéarique, obtenus par l'époxydation des esters de l'acide oléique. On a préparé les époxystéarates de méthyle, éthyle, *n.* butyle et *n.* amyle. Les constantes de ces époxyesters sont inscrites dans le tableau 1.

Tableau 1

Époxyester	d_{20}	n_{20}	oxyrane %	*i.* iode
Époxystéarate de méthyle	0,920	1,4510	4,9	1,9
Époxystéarate d'éthyle	0,927	1,4479	4,7	2,7
Époxystéarate de butyle	0,921	1,4483	3,99	2,3
Époxystéarate d'amyle	0,925	1,4398	4,19	1,7
d.-époxystéarate d'éthylène-glycolle	0,986	1,6124	2,9	4,2

On a préparé ensuite leurs combinaisons d'insertion avec l'urée. Ces combinaisons ont été cristallisées dans l'alcool méthylique et on a obtenu des cristaux prismatiques hexagonaux, ayant les caractères d'autres combinaisons d'insertion, décrites dans la littérature. Quelques propriétés de ces combinaisons sont consignées dans le tableau 2.

Tableau 2

Composés d'insertion urée + époxyester

Époxyester	*T* fusion °C	*T* dissociation en composants °C	Rapport (g) urée/époxyde	Rapport molaire urée/époxyde
Époxystéarate de méthyle	132	122	3/1	15,6/1
Époxystéarate d'éthyle	132,5	127	2,9/1	16,3/1
Époxystéarate de butyle	132,5	128	3,0/1	17,7/1
Époxystéarate d'amyle	131	126	3,1/1	18,4/1

Nous avons examiné, par les rayons X (Debyegrammes) et en infrarouge, les combinaisons d'insertion obtenues. Les Debyegrammes obtenus pour la plupart des combinaisons d'insertion de l'urée sont presque identiques mais diffèrent de ceux de l'urée pure [11]. En effectuant les rœntgenogrammes de l'urée pure et ceux des combinaisons d'insertion préparées

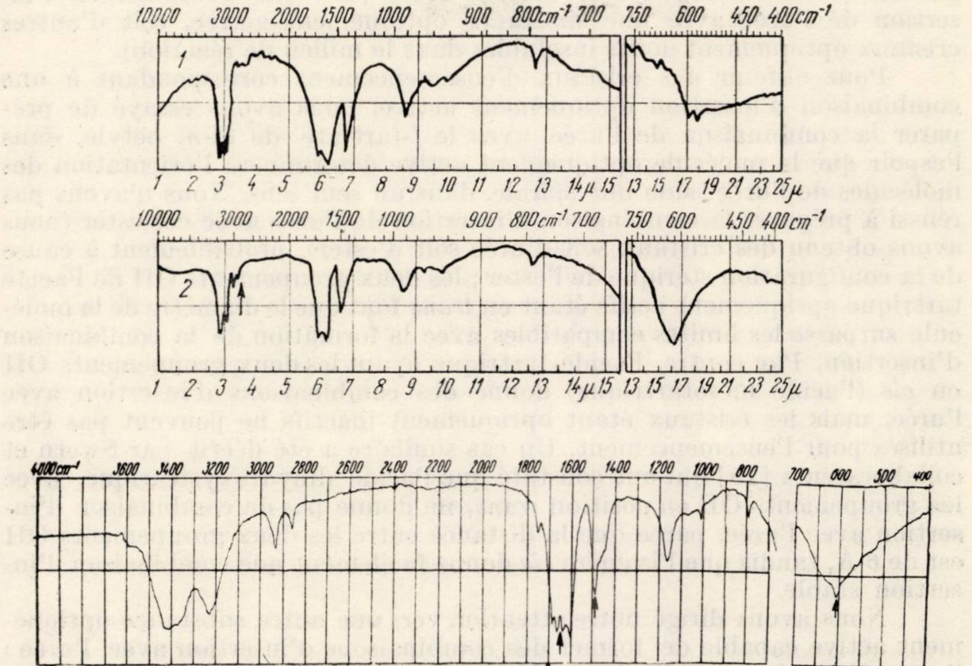


Fig. 1. — *a*) Spectres de l'urée pure et du composé d'insertion urée-*n*.cétane (d'après Mecke et Kutzelnigg). *b*) Spectre du composé d'insertion urée-époxystéarate de méthyle.

par nous, nous avons obtenu des résultats analogues à ceux trouvés dans la littérature.

L'analyse spectrale en infrarouge a été effectuée pour quelques combinaisons d'insertion avec l'urée [12], [13], [14], et on a pu tirer quelques conclusions sur les modifications du spectre de l'urée pure par suite de la formation de combinaisons d'insertion, surtout en ce qui concerne le déplacement des bandes caractéristiques du groupement NH de l'urée.

Les spectres infrarouges des combinaisons d'insertion de l'urée avec les époxydes préparés par nous ont confirmé les résultats déjà obtenus dans cette direction, dans le sens que nous avons trouvé un déplacement de la bande NH de 530 à 610 cm^{-1}, et l'apparition de 4 bandes distinctes dans le domaine de 6 μ, en concordance avec les travaux de Mecke et Kutzelnigg [12], (fig. 1).

Nous avons effectué la séparation en antipodes optiques en appliquant la méthode générale indiquée par Schlenk jr., par cristallisation lente, fractionnée, des combinaisons d'insertion d'une solution d'urée et d'époxy-ester dans l'alcool méthylique, en employant une quantité d'urée moindre que celle qui était nécessaire pour l'insertion de toute la quantité d'époxy-ester. A la température de saturation de la solution, pour diriger la cristallisation préférentielle d'un des antipodes, nous avons introduit des germes de cristallisation optiquement actifs (soit une combinaison d'insertion de l'urée avec une substance optiquement active, soit d'autres cristaux optiquement actifs insolubles dans le milieu de réaction).

Pour obtenir des cristaux d'ensemencement correspondant à une combinaison d'insertion optiquement active, nous avons essayé de préparer la combinaison de l'urée avec le *l*-tartrate de di-*n*. octyle, dans l'espoir que la molécule optiquement active déterminera l'orientation des molécules de l'urée selon une spirale, dans un seul sens. Nous n'avons pas réussi à préparer la combinaison d'insertion de l'urée avec cet ester (nous avons obtenu des cristaux soit d'urée soit d'ester), probablement à cause de la configuration stérique de l'ester ; les deux groupements OH de l'acide tartrique optiquement actifs étant en *trans* font que le diamètre de la molécule surpasse les limites compatibles avec la formation de la combinaison d'insertion. Par contre, l'acide tartrique ayant les deux groupements OH en *cis* (l'acide mésotartrique) donne des combinaisons d'insertion avec l'urée, mais les cristaux étant optiquement inactifs ne peuvent pas être utilisés pour l'ensemencement. Un cas similaire a été décrit par Swern et collaborateurs [15] qui ont constaté que l'acide dihydroxystéarique, avec les groupements OH en position *trans*, ne donne pas de combinaison d'insertion avec l'urée, parce que la distance entre les deux groupements OH est de 6 Å, tandis que l'isomère *cis* donne facilement une combinaison d'insertion stable.

Nous avons dirigé notre attention vers une autre substance optiquement active capable de former des combinaisons d'insertion avec l'urée : l'ester di-octylique de l'acide malique lévogire. Nous avons préparé l'ester par estérification de l'acide malique à froid (pour éviter la racémisation) en obtenant le *l* (—) malate de di-*n*.octyle dont $[\alpha] = -33{,}4°$. Nous avons préparé ensuite la combinaison d'insertion avec l'urée en obtenant des cristaux d'ensemencement qui nous ont donné de bons résultats.

D'autre part, nous avons essayé de diriger la cristallisation de la solution avec des cristaux hémiédriques optiquement actifs de glycocolle. Nous avons montré, dans un travail antérieur [16], que le glycocolle, qui d'habitude est inactif tant en solution que dans l'état cristallin (glycocolle α), peut être obtenu, s'il est cristallisé dans des conditions spéciales, sous la forme de glycocolle β, optiquement actif (glycocolle hémiédrique, classe de cristallisation C_s). Nous avons réussi à dédoubler en antipodes optiques, à l'aide du glycocolle hémiédrique, l'asparagine racémique, en confirmant de cette manière une ancienne constatation d'Ostromislenski [17].

L'ensemencement de la solution avec du glycocolle hémiédrique a conduit à des résultats meilleurs que l'ensemencement avec des cristaux de la combinaison d'insertion urée + *l* (—) malate de di-octyle, et nous

avons obtenu une bonne séparation des antipodes. Les résultats meilleurs obtenus avec le glycocolle hémiédrique sont probablement dus au fait que le glycocolle est insoluble dans le milieu de cristallisation formé par l'alcool méthylique, tandis que les cristaux d'ensemencement urée + malate de di-octyle y sont solubles si la solution n'est pas complètement saturée, de sorte que les cristaux de glycocolle sont plus actifs comme germes de cristallisation dirigé.

Par un nouveau traitement des époxydes partiellement séparés en antipodes optiques avec de l'urée, on obtient une augmentation de l'activité optique des époxyesters.

On peut avoir une vue d'ensemble sur les résultats obtenus en examinant les données inscrites dans le tableau 3.

Tableau 3

Époxyester	Séparation I $[\alpha]_{279}^{20}$	Séparation II $[\alpha]_{279}^{20}$	Séparation III $[\alpha]_{279}^{20}$	Ensemencement
Époxystéarate de méthyle	−1,87°			urée + *l.* malate
Époxystéarate d'éthyle	−1,18°	−2,05°	−3,17°	urée + *l.* malate
Époxystéarate de butyle	−1,37°	−2,89°		urée + *l.* malate
Époxystéarate de butyle	−2,23°	−3,05°		glycocolle
Époxystéarate d'amyle	−1,21°	−2,24°	−2,96°	urée + *l.* malate
Époxystéarate d'amyle	+2,12°	+2,90°		glycocolle

l = 3 dm; c = 1% ; dans CH_3OH absolu.

Les séparations en antipodes optiques obtenues jusqu'à présent avec l'urée ont conduit à des degrés de séparation de même ordre de grandeur, après 1, 2 ou 3 cristallisations (Schlenk), ou beaucoup plus petits (Klabounovski et collab.).

Une autre constatation intéressante que nous avons faite au cours de notre travail a été que les époxydes, assez instables d'habitude, deviennent beaucoup plus stables dans les combinaisons d'insertion, quand ils sont protégés par les canaux de l'urée.

Nous remercions M. Gh. D. Mateescu de l'Institut d'Hématologie de Bucarest pour avoir effectué les spectres en infrarouge.

Manuscrit reçu à la rédaction le 9 août 1962

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Bengen, Angew. Chem., **63**, 207 (1951).
2. H. G. Hepp, E. O. Box, G. C. Ray, Ind. Eng. Chem., **45**, 112 (1953).
3. L. C. Fetterly, U. S. Patent, **2**, 630405 (1953) ;
   V. Vîntu, S. Zugrăvescu, Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., **4**, 16 (1952).
4. R. Rigamonti, V. Riccio, Fette u. Seifen, **54**, 193 (1952).
5. W. Schlenk jr., R. T. Holman, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5001 (1950).
6. H. Clasen, Z. Elektrochem., **60**, 987 (1956) ;
   J. F. Brown, D. M. White, Chem. Eng. Newa, **36**, 47 (1958).

7. W. SCHLENK jr., Analyst, **77**, 867 (1952).
8. — Badische Anilin u. Sodafabr. D.A.S., 1076686/1960.
9. — Badische Anilin u. Sodafabr. D.A.S., 1074583/1960.
10. Е. КЛАБУНОВСКИЙ, В. В. ПАТРИКЕЕВ, А. А. БАЛАНДИН, Изв. Акад. Наук СССР, 552 (1960).
11. D. SWERN, Ind. Eng. Chem., **47**, 216 (1955).
12. R. MECKE, W. KUTZELNIGG, Z. Anal. Chem., **170**, 114 (1959).
13. I. ILLUMINATTI, G. GRASSINI, M. SCROCCO, Atti Accad. Naz. Lincei, **24**, 435 (1958).
14. A. A. VERRIJN STUART, Rec., **75**, 906 (1956).
15. D. SWERN, L. P. WITNAUER, H. B. KNIGHT, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1655 (1952).
16. E. ANGELESCU, G. NICOLAU, Comunicările Acad. R.P.R., **9**, 1019 (1959).
17. I. OSTROMISLENSKI, Ber. dtsch. chem. Ges., **41**, 3035 (1908).

A PRODUCT OBTAINED FROM BENZOIN AND BERYLLIUM CHLORIDE

BY

A. T. BALABAN

CORRESPONDING MEMBER OF THE ACADEMY OF THE R.P.R.

E. BARABAS and C. MĂNTESCU

Institute for Atomic Physics of the Academy of the R.P.R.

BUCHAREST

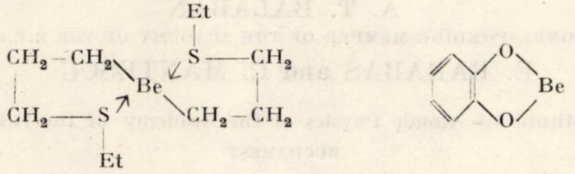
The reaction between benzoin and anhydrous beryllium chloride yields a colourless infusible product $C_{14}H_{11}BeClO_2$. On the basis of its infrared absorption spectrum and physical properties, the structure of the product is represented by formulas VIII or more probably IX. Thermogravimetric data are presented: benzene and hydrogen chloride are evolved at 200—400° in four steps. One concludes that beryllium has little tendency to take part in heterocyclic systems with aromatic character.

INTRODUCTION

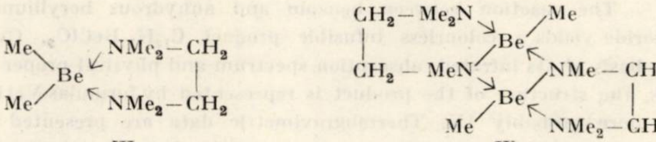
Unlike other elements from the first row of the periodic system, beryllium does not form a wide variety of organic compounds. In fact, the organic chemistry of beryllium [1] is as little known as the organic chemistry of boron was a few years ago, before Dewar, Gerrard, Letsinger and Mikhailov had begun their studies in this field. However, beryllium chemistry received considerable attention in the last years. One of the main reasons for this fact was that owing to its small mass number and absorption cross-section for neutrons, beryllium would be the metal ideally suited for nuclear reactors if it did not present problems of technology, corrosion, high price and toxicity [2]. At the Second International Conference for Peaceful Uses of Atomic Energy, Rollier and Maxia [3], [4] reported the preparation of a deuterated beryllium complex $(Be_4O)(CD_3COO)_6$ which like the non-deuterated complex [5] presents a high thermal stability: it melts at 292° and boils without decomposition at 330°. Other beryllium oxycarboxylates are also known: those prepared from

dicarboxylic acids form tridimensional lattices and resist to a temperature of 400° without modification [6].

Most of the chelate beryllium complexes (e.g. with β-dicarbonylic compounds or with hydroxy- and aminoacids) contain six-membered chelate rings. Few examples of five-membered chelate beryllium rings are reported: Bähr and Thiele [7] described a reactive and unstable complex (I); Prasad [8] mentioned that among other phenols, pyrocatechol reacts with beryllium chloride yielding a black non-volatile crystalline compound for which the doubtful formula II was proposed; Coates and Green [9] recently described the chelate complex (III) of dimethylberyllium with tetramethylethylenediamine; the reaction with trimethylethylenediamine proceeds with evolution of methane and leads to a similar complex (IV); very stable $Be(tropolone)_2$ complexes were also reported [9 a].



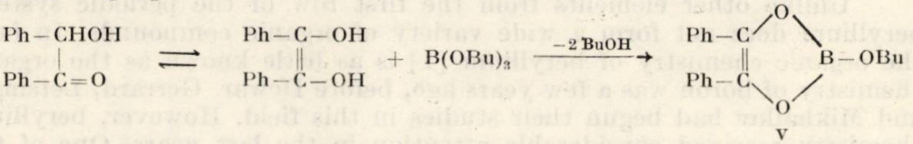
I II



III IV

REACTION OF BENZOIN WITH BERYLLIUM CHLORIDE

It is known that in several reactions benzoin behaves as if it possessed an enediol structure, for instance with tri-n-butyl borate it yields a 1,3,2-dioxaborole derivative (V), which unlike (II) possesses aromatic character [10].



V

The strong electron deficiency of beryllium chloride, evidenced by its activity as a Friedel-Crafts catalyst [11], leads to the expectation that benzoin should react with beryllium chloride yielding compounds similar to (I) or (V). We investigated this reaction in order to establish whether beryllium is able to take part in heterocyclic aromatic systems, where it would play the part of a *Z*-type atom [12].

The reaction was effected by adding an ethereal solution of anhydrous beryllium chloride to benzoin, evaporating the ether and heating the mixture in inert gas atmosphere at 165°. When working with an excess

of benzoin (procedure A) a colourless product was obtained, which does not melt up to 350° on a Boetius hot stage. Heated in air on a spatula over a free flame, it burns violently. Under the microscope the product appears as well-developed cubic crystals (cf.fig. 1). This product is insoluble in hot water or in alcohols or benzene, is nearly insoluble in acetone or camphor, slightly soluble in pyridine, tetrahydrofuran or nitrobenzene, and moderately (2-3 %) soluble in chloroform; aqueous alkali or ammonia decompose it. For analysis this product was purified by extracting unreacted beryllium chloride with ether and unreacted benzoin with benzene; it was then recrystallized from chloroform — benzene. The analytical results agree with an empirical formula $C_{14}H_{11}BeClO_2$, therefore this product is formed from equimolar amounts of reagents by loss of one mole of hydrogen chloride.

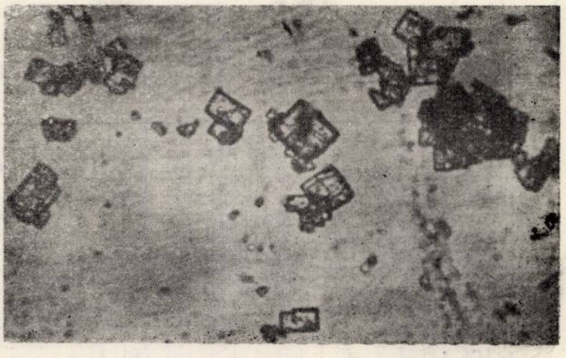


Fig. 1.—Crystals of the reaction product of benzoin with beryllium chloride (enlarg. ment 900 ×).

A reaction with excess beryllium chloride was also effected (procedure B). In this case two products were obtained. One was a black mass containing both beryllium and organic residues, which was not further investigated. The other was identical with the product described above.

The reaction of benzoin with beryllium bromide yielded a product which could not be purified by recrystallization; its analysis indicates a low bromine contents.

INFRARED SPECTRA AND STRUCTURE OF THE PRODUCT

The infrared absorption spectrum of the product presents a very strong band at 1 639 cm^{-1}. No band is present in the range of OH frequencies. Pure benzoin has the carbonyl stretching band at 1 690 cm^{-1} (cf. fig. 2).

Table 1 contains assignments of several bands from the infrared absorption spectra of benzoin and its reaction product with beryllium chloride. The only difference between the spectra of chloroform solution and potassium bromide pellet consists in a weak band, which appears in the former case at 1 488 and in the latter case at 1 518 cm^{-1}. The very strong band at 1639 cm^{-1} from the product could be either attributed to a C=C bond or to a chelated carbonyl group. Only the latter assignment is consistent with the presence of an aliphatic hydrogen atom, as in benzoin, evidenced by the C—H stretching band at 2 940 cm^{-1}. The presence of the phenyl group gives rise to characteristic bands in the spectrum, as

expressed in table 1. From the strong bands at 1017, 913, 820 and 798 cm^{-1}, which appear only in the spectrum of the product, the broad band at 820 cm^{-1} can be assigned to a Be—O vibration mode, since all tetrahedral beryllium complexes with β-diketones present a strong broad band at ca. 830 cm^{-1} [13]; the band at 1017 cm^{-1} can be assigned to a coupled vibration between the Be—O stretching and the chelated ring deformation. The medium band at 456 cm^{-1} which is also present only in the spectrum of the product is probably [13] a pure Be—O stretching vibration. No specific

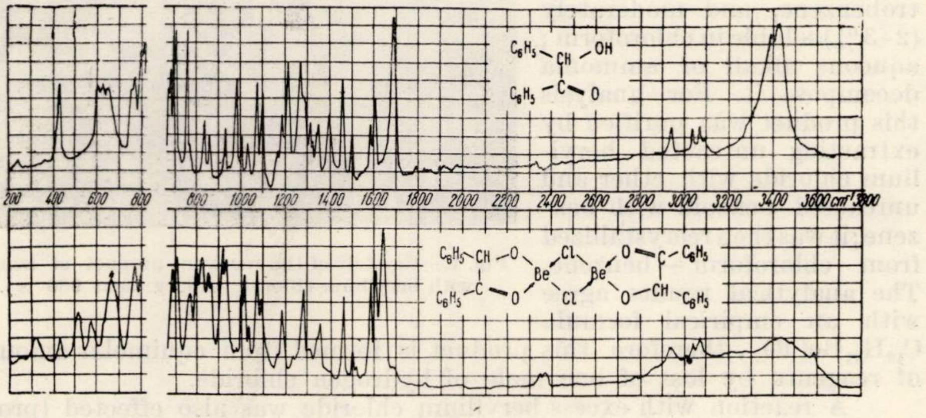
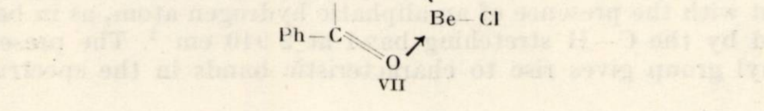


Fig. 2.— Infrared absorption spectra of benzoin and its reaction product with beryllium chloride.

assignment is made for the coupled C—O and O—H bending vibrations in benzoin; they fall in the region 1 000—1 350 cm^{-1}. In the 400—600 cm^{-1} range several new bands appear in the product relatively to benzoin; the Be—Cl stretching frequency falls in this range [14].

On the basis of the infrared absorption spectrum and of constant elementary composition irrespective of the starting molar ratios of reagents, it may be assumed that this product is a stoichiometric compound $(ClBe-O-CHPh-CPh=O)_n$. Therefore benzoin reacts with beryllium chloride as an acyloin, and not as an enediol as in the reaction leading to the benzodioxaborole (V). Chelation of the carbonyl group with the beryllium atom might be effected intermolecularly as in (VI) or intramolecularly as in (VII), resulting in tri-co-ordinated structures.



VI

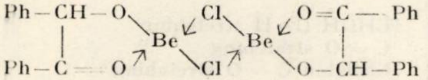
VII

Table I

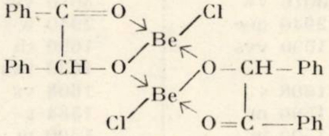
Infrared absorption bands of benzoin and of its reaction product with beryllium chloride

Benzoin	Product	Assignment
3425 vs		O–H stretching
3390 s		O–H stretching
3091 w	3091 w	Phenyl C–H stretching
3070 mw	3070 mw	Phenyl C–H stretching
3038 mw	3038 mw	Phenyl C–H stretching
3016 vw	3016 vw	
2940 mw	2940 w	CHOH C–H stretching
1690 vvs	1690 sh	C = O stretching
	1639 vvs	Chelated C = O stretching
1608 s	1608 vs	Phenyl C–C skeletal in-plane vibration
1590 m	1584 s	Phenyl C–C skeletal in-plane vibration
1500 m	1500 m	Phenyl C–C skeletal in-plane vibration
	1480 w	
1460 vs	1460 vs	Phenyl C–C skeletal in-plane vibration
1400 ms		
	1358 ms	
1350 m	1347 w	
1328 w		
1315 m		
	1300 vw	
1285 sh		
1271 vs	1280 vs	
	1230 w	
1217 vs		
1188 s	1183 ms	
1170 vw	1170 vw	Phenyl C–H in-plane deformation
1160 vvw		
1100 s	1091 s	
1078 vs	1071 vs	
1037 m	1035 m	Phenyl C–H in-plane deformation
	1017 vs	
1010 ms	1005 ms	
983 s		
936 m	931 vs	
	913 vvs	
860 m	865 ms	
840 ms	850 s	
	820 vvs	Be–O vibration
	798 vs	
760 vvs	770 s	Phenyl C–H out-of-plane deformation
	755 sh	
710 vvs	710 vs	Phenyl C–H out-of-plane deformation
700 vs		
685 s	687 vs	
679 w		
625 m	635 s	
614 m		
602 m		
	587 m	
	558 m	
515 m	515 m	
	456 m	Be–O stretching
423 vw	423 vw	

Some physical properties (insolubility, infusibility) are more consistent with the former structure, but the crystallinity of the product is more consistent with a structure of definite molecular weight. This dilemma can be solved by considering a structure like VIII or IX, which are dimers of VII with chlorine-beryllium or oxygen-beryllium donor-acceptor bridges. Such tetra-co-ordinated structures allow an sp^3 hybridization of the beryllium atom and are in accordance with the physical and spectral properties of the product. The molecular weight could not be determined owing to the slight solubility of the product.



VIII



IX

THERMAL BEHAVIOUR OF THE PRODUCT

The thermal behaviour of the products was studied by means of differential thermogravimetric analysis. Altough no modification can be observed visually up to over 300°, the derivatograms show (fig. 3) that the product begins to lose weight at 200°. Derivatograms were recorded with various temperature increase rates; when the temperature increases rapidly, thermal decompositions occur at a higher temperature than with a slower temperature increase. Four processes are visible on the derivatograms (the three temperatures given correspond to the peaks of the differential thermogravimetric curves DTG obtained with 2, 5, and 10°C/min. respectively; the endo- or exothermal character is seen on the DTA curves):

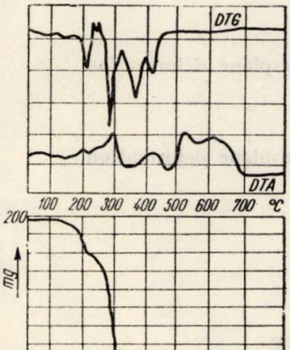


Fig. 3. — Thermogravimetric curves for the reaction products of benzoin with beryllium chloride and beryllium bromide.

A. At 225, 210, 190° a slightly endothermal process accompanied by ca. 7% weight loss.

B. At 310, 290, 265°, a rapid and strongly exothermal process accompanied by ca. 33% weight loss.

C. At 390, 360, 295° an endothermal process accompanied by ca. 28% weight loss.

D. At 430, 390, 380° a slightly exothermal process accompanied by ca. 8% weight loss.

The thermogravimetric analyses were performed in air; at 550, 530, 420° and at 650, 610, 530° two strongly exothermal peaks accompanied by a slow and gradual weight loss of ca.

8%, due to oxidation are visible, and the residue corresponds to ca. 9.5%, i.e. to beryllium oxide.

The same four processes are also visible on derivatograms of the reaction product of benzoin with beryllium bromide:

A. At 140, 110, 100°, a slightly endothermal process accompanied by ca. 9% weight loss.

B. At 250, 230, 220°, a rapid and strongly endothermal process accompanied by ca. 30% weight loss.

C. At 340, 310, 290°, an endothermal process accompanied by ca. 30% weight loss.

D. At 425, 395, 365°, a slightly exothermal process accompanied by ca. 10% weight loss.

The reaction products of benzoin with beryllium chloride and bromide thus behave very similarly, the only differences being that the former product decomposes at somewhat higher temperatures and that process B is exothermal, while with the $BeBr_2$ reaction product this process is endothermal. On the other hand, unlike the $BeCl_2$ complex, the $BeBr_2$ complex gives no adequate analytical figures, is soluble in chloroform and benzene, and its infrared spectrum presents strong OH and unco-ordinated CO bands. These differences can be attributed to a steric effect determined by the small volume of Be and by the larger volume of Br relatively to Cl.

By means of derivatographic curves it was established that if the temperature increases up to 240° and then remains constant, only processes A, B and C take place, while if the temperature increases up to 380° only processes A, B, C and D take place.

The attempt was made to identify by chemical means the volatile thermolysis fragments, by heating the reaction product of benzoin with beryllium chloride in high vacuum at definite temperatures on a Wood metal bath. The temperature was maintained at a definite level until no further pressure increase was observed; the volatile products were condensed by means of liquid nitrogen into a vial which was removed from the high vacuum line; after evacuation the temperature was raised to a higher level and the procedure was repeated. The following temperatures were used for a 5.77 g sample of product (the volume of the vacuum line was 630 ml)

A. 180°; final pressure 26 mm;

B. 200°; final pressure 44 mm;

C. 240°; final pressure 42 mm;

D. 280°; final pressure 12 mm.

The vials with the condensed product were treated with 2 ml distilled water, the aqueous layer was separated by means of a syringe and treated with silver nitrate; the upper layer was dried on calcium chloride and identified as benzene by elementary analysis and by nitration to *m*-dinitrobenzene, m.p. and mixed m.p. with authentic product 90°. All four vials contained benzene and hydrogen chloride; the hydrogen chloride content was higher in the first and last vial.

The results of thermogravimetic analysis and of the chemical identification of the volatile products indicate that the reaction products

of benzoin with beryllium halides evolve on heating hydrogen halide and benzene. It may be assumed that processes A and D involve evolution of hydrogen halide and that processes B and C involve evolution of benzene. The calculated weight losses for $(C_{14} H_{11} BeClO_2)_2$ are 7.15% for one mole of hydrogen chloride and 30.5% for two moles of benzene. Curious as it seems, the evolution of benzene in the thermal decomposition of the reaction product of benzoin with beryllium chloride can be compared with the evolution of methane accompanying the formation of (IV) [9] or with the production of isobutene in the thermal decomposition of di-t-butylberyllium [1].

EXPERIMENTAL PART

PREPARATION OF ANHYDROUS BERYLLIUM CHLORIDE AND BROMIDE

The procedure described in Inorganic Syntheses [15] was initially employed but it was subsequently found that the simpler apparatus shown in figure 4 reduces the reaction time and gives better yields. The

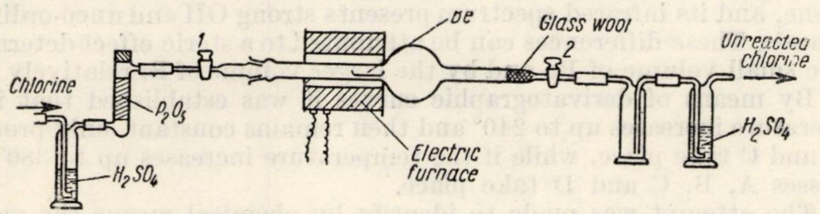


Fig. 4. — Apparatus for the preparation of anhydrous beryllium chloride and bromide.

porcelain boat containing one gram of beryllium turnings is heated in an oven at 350—400° in a stream of dry chlorine. Beryllium chloride sublimes in the wider portion of the reaction tube. After completion of the reaction, residual chlorine is removed by dry air, and tap 1 is replaced by a reflux condenser fitted with a standard taper ground-glass joint and protected from moisture by a calcium chloride tube. Dry ether (100 ml) is introduced into the vertically-mounted reaction tube and beryllium chloride dissolves. The ethereal solution is delivered through stopcock 2 and traces of unreacted beryllium metal are retained by a plug of glass wool. The yield of beryllium chloride is 90—95% Beryllium bromide was prepared similarly, replacing chlorine by a stream of argon bubbling through bromine heated at ca. 50°C.

REACTION OF EXCESS BENZOIN WITH BERYLLIUM CHLORIDE (PROCEDURE A)

A procedure similar to that employed by Prasad [8] was used. An ethereal solution of 4.5 g (56 mmole) beryllium chloride in 50 ml ether is added to 20 g (94 mmole) finely-ground benzoin. The ether is removed under reduced pressure and the mixture is heated on an oil bath at 160—170°, above the m.p. of benzoin, for 10—12 hours in the absence of

moisture and in inert gas atmosphere. After completion of the reaction the white product is freed of excess benzoin by refluxing with successive portions of benzene and decanting the hot liquid. The product is then filtered and washed with hot benzene and with ether; yield 90—95%; it is indefinitely stable in air.

REACTION OF BENZOIN WITH EXCESS BERYLLIUM CHLORIDE (PROCEDURE B)

The above procedure was followed with 4.5 g (56 mmole) beryllium chloride and 5 g (24 mmole) benzoin. The evolution of hydrogen chloride is more violent in this case. After heating at 160—170°, excess beryllium chloride is removed by refluxing with successive portions of ether. On the walls of the flask a black reaction product remains but in the centre where the excess of beryllium chloride had been probably smaller, a portion of white product was formed. This was isolated and washed several times with ether and with hot benzene.

The product obtained either by procedure A or by procedure B may be recrystallized by dissolving it in hot chloroform, filtering and adding benzene.

In the elementary analysis all four elements were determined simultaneously in one combustion.

Required by $C_{14}H_{11}BeClO_2$: C, 65.76; H, 4.34; Be, 3.53; Cl, 13.87.
Found: C, 65.42; H, 4.69; Be, 3.63; Cl, 12.66%.

REACTION OF BENZOIN WITH BERYLLIUM BROMIDE

The reaction was carried out by procedure A. After extracting with hot benzene, a white product was obtained which could not be recrystallized from chloroform because on boiling in this solvent it formed a gelatinous precipitate. The product is more sensitive than the chlorine-containing product and the analytical figures show that part of bromine has hydrolysed.

Analysis: found: C, 50.87; H, 5.54; Be, 3.15; Br. 15.18%.

The infrared absorption spectra were recorded with a Jena UR-10 spectrophotometer in potassium bromide pellet; the thermogravimetric behaviour was investigated by means of a photographic-recording Orion derivatograph for differential thermal analysis type F. Paulik, J. Paulik and L. Erdey, 676.

We thank Miss E. Şliam for the elementary analysis, and T. Braun and I. Maxim for recording the derivatograms.

Received for publication May 25th, 1962.

REFERENCES

1. А. Новоселова, Вестник Московского Унив., отдел мат. мех., хим., физ., №. 6, 139 (1958);
   Г. А. Балуева, С. Т. Иоффе, Усп. хим., **31**, 940 (1962).
2. B. Kopelman, *Materials for Nuclear Reactors*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1954.
3. M. A. Rollier, V. Maxia, Second U.N. Intern. Conf. Peac. Uses At. En., Geneva, 1958, Paper P. 2325.
4. M. A. Rollier, V. Maxia, Nucleonics, **17**, No. 5, 162 (1959).
5. G. Urbain, H. Lacombe, C. R. Acad. Sci. Paris, **133**, 874 (1901);
   H. Lacombe, C. R. Acad. Sci. Paris, **134**, 772 (1902).
6. C. S. Marvel, M. Martin, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 619 (1958).
7. G. Bähr, J. Thiele, Chem. Ber., **90**, 1578 (1957).
8. S. Prasad, J. Indian Chem. Soc., **35**, 2639 (1958).
9. G. E. Coates, S. I. E. Green, J. Chem. Soc., 3340 (1962).

9a. B. E. Bryant, J. C. Pariaud, W. C. Fernelius, J. Org. Chem., **19**, 1889 (1954); J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4864 (1954) and previous papers.

10. A. T. Balaban, G. Mihai, R. Antonescu, P. T. Frangopol, Tetrahedron, **16**, 68 (1961);
    K. A. Jensen, T. Pedersen, Acta Chem. Scand., **15**, 1780 (1961);
    G. Smolinsky, J. Org. Chem., **26**, 4915 (1961);
    P. M. Maitlis, Chem. Rev., **62**, 223 (1962).
11. A. V. Grosse, V. N. Ipatieff, J. Org. Chem., **1**, 559 (1936);
    H. Bredereck, G. Lehmann, C. Schönfeld, E. Fritzsche, Ber. dtsch. chem. Ges., **72**, 1414 (1939);
    A. T. Balaban, E. Barabas, M. Fărcaşiu, Chem. and Ind., 781 (1962).
12. A. T. Balaban, Studii şi cercet. Chimie, Acad. R.P.R., **7**, 257 (1959);
    A. T. Balaban, Z. Simon, Tetrahedron, **18**, 315 (1962).
13. В. В. Коршак, Л. И. Комарова, Т. А. Сидоров, Изв. А.Н., О.Х.Н., 813 (1962);
    K. Nakamoto, P. J. McCarthy, A. E. Martell, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1272 (1961).
14. A. Büchler, J. Chem. Phys., **29**, 121 (1958).
15. I. R. Tannenbaum, Inorg. Synth., **5**, 22 (1957).

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

G. A. RĂDULESCU, **Proprietăţile ţiţeiurilor romîneşti** (Les propriétés des pétroles bruts roumains), 357 p. + 9 pl., 19,90 lei.

J. REICHEL, **Tehnologia coloranţilor antrachinonici** (Technologie des colorants antraquinoniques), 440 p. + 3 pl., 21,50 lei.

A. CĂLUŞARU, **Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă** (Dépôt électrolytique des métaux sous forme dispersée), 320 p. + 3 pl., 21,40 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 429 p., 22,80 lei.

T. NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances minérales), 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

REVUE DE CHIMIE
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
JOURNAL OF CHEMISTRY
ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE

Cette publication a paru jusqu'à cette date comme suit :

tome I, 1956 :		
Nº 1	édition en langue russe	6,70 lei
	édition en d'autres langues étrangères	5,85 lei
Nº 2	édition franco-anglo-allemande . . .	6,35 lei
tome II, 1957 :		
Nº 1	. . . .	7,25 lei
Nº 2	. . . .	7,75 lei
tome III, 1958 :		
Nº 1	. . . .	7,05 lei
Nº 2	. . . .	4,15 lei
tome IV, 1959 :		
Nº 1	. . . .	5,90 lei
Nº 2	. . . .	6,20 lei
tome V, 1960 :		
Nº 1	. . . .	7,85 lei
Nº 2	. . . .	8,45 lei
tome VI, 1961 :		
Nº 1	. . . .	8,45 lei
Nº 2	. . . .	8,40 lei
tome VII, 1962 :		
Nº 1	. . . .	7 lei
Nº 2	. . . .	7 lei

Les commandes faites en Roumanie seront adressées soit directement, soit par la poste, à la

LIBRĂRIA ACADEMIEI R.P.R.

27, Calea Victoriei, Bucureşti

Pour toute commande faite à l'étranger (fascicules ou abonnements) s'adresser à

CARTIMEX

Boîte postale	Почтовый ящик	P.O.B.	Postfach
134–135	134–135	134–135	134–135
Bucarest	Бухарест	Bucharest	Bukarest
Roumanie	Румыния	Rumania	Rumänien

ou bien à ses représentants à l'étranger.

43.426

I. P. I., c. 2377

Lei 7,—